

Über substituierte
3,4-Diphenyl-bicyclo [4.3.0]-
3-nonen-8-ole und ihre Carbokationen

Inaugural - Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Eckard Rapp
aus Hamburg

1976

Berlin 1975



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Über substituierte
3,4-Diphenyl-bicyclo [4.3.0] -
3-nonen-8-ole und ihre Carbokationen

Inaugural - Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Eckard Rapp
aus Hamburg

Berlin 1975

Gutachter: Prof.Dr.W.Broser, Prof.Dr.G.Manecke

Tag der mündlichen Prüfung: 23.2.1976



Diese Arbeit wurde im Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin unter der Leitung von Herrn Professor Dr. W. Broser angefertigt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. Broser, danke ich für die Überlassung des Themas, die wertvollen Hinweise und die immer großzügig zur Verfügung gestellten Mittel.

Für die durchgeführten HMO-Rechnungen möchte ich Herrn Prof. Dr. W. Broser besonders danken.

Inhaltsübersicht

1.	Einleitung	6
2.	Problemstellung	10
3.	Synthesen	12
3.1.	Reaktionsübersicht	12, 13
3.2.	Synthese der Ausgangsverbindungen	12
3.3.	Synthese der Carbinole	21
3.4.	Umsetzungen der Carbinole	25
3.5.	Substanzenschlüssel	28
4.	Spektroskopische Messungen	29
4.1.	Infrarot-Spektren	29
4.2.	Massenspektren	35
4.3.	NMR-Spektren	36
4.4.	Elektronenspektren im ultravioletten Bereich	38
4.5.	Elektronenspektren im sichtbaren Bereich	41
5.	Deutung der spektroskopischen Befunde, Konformationsbetrachtung	47
5.1.	Auswertung und Deutung der Messungen	47
5.2.	Substituenteneinflüsse und HAMMETT-Beziehung	49
5.3.	Vergleich der spektroskopischen Daten mit denen anderer stabilisierter Kationen	52
5.4.	HMO-Rechnungen	55
6.	Experimenteller Teil	59
6.1.	Messungen zur Konstitutionssicherung	59
6.2.	Synthese der Substanzen	60
6.2.1.	Synthese der Ausgangsverbindungen 1-9, sowie der Verbindungen 14 und 15	60
6.2.2.	Synthese der farbbildenden Carbinole 10a-10h	67
6.2.3.	Synthese der Carbinole 10i, 10k und 12	74
6.3.	Probenbereitung für die Messungen	76
7.	Zusammenfassung	77
8.	Literaturhinweise	79

1. Einleitung

Die namentliche Bezeichnung für die Kationen des Kohlenstoffs war bis vor kurzem uneinheitlich und zum Teil mißverständlich. Im Jahre 1902 hatten A.v.BAEYER und V.VILLINGER¹ den Begriff „Carboniumion“ für eine Verbindung mit einem positiv geladenen, dreibindigen Kohlenstoffatom in Anlehnung an die Begriffe Ammonium-, Phosphonium- und Oxonium-Ionen geprägt. Nach Meinung von W.DILTHEY² ist die Bezeichnung Carbonium-Ion aber nicht logisch, weil im Gegensatz zu den Onium-Ionen kein freies Elektronenpaar zur Bindung zur Verfügung gestellt wird. Er schlug deshalb im Jahre 1929 die Bezeichnung „Carbeniumkation“ vor. Während sich im Deutschen dieser Begriff Carbeniumkation durchsetzte, wurde er in der angelsächsischen Literatur nur spärlich verwendet.

Besser ist der von G.A.OLAH³ 1972 vorgeschlagene und später von der IUPAC übernommene Begriff „Carbokation“. Es werden zwei Gruppen von Carbokationen unterschieden:

1. Carbenium-Ionen: Kationen mit dreibindigem Kohlenstoffatom.
2. Carbonium-Ionen: Kationen mit tetra- oder pentakoordiniertem Kohlenstoffatom.

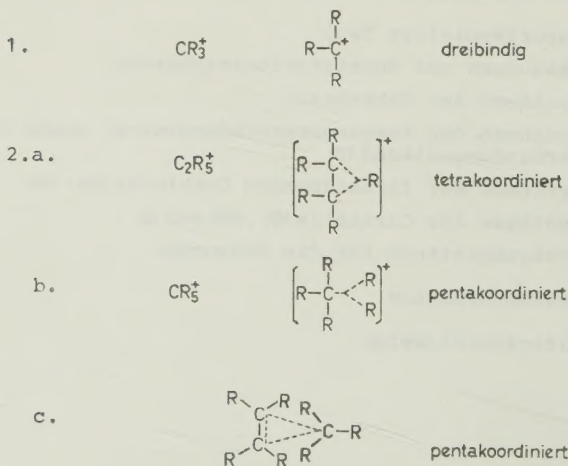


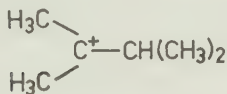
Abbildung 1: Einteilung der Carbokationen

Carbenium-Ionen zeichnen sich durch eine planare Struktur am zentralen sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatom aus. Sie werden nach der neuen Nomenklatur als „klassische“ Ionen bezeichnet.

Charakteristisch für Carbonium-Ionen, die als „nichtklassische“ Ionen gelten, ist die in Abb. 1 mit gestrichelten Linien gezeichnete Zweielektronen-Dreizentrenbindung,

Nach G.OLAH⁴ gibt es bei der Ausbildung dieser Dreizentrenbindung keinen prinzipiellen Unterschied zwischen den elektrophilen Reaktionen von π - und σ -Bindungen mit dem positiven Zentrum eines Moleküls. π -Elektronenbindungen reagieren allerdings schon mit einem nur schwach elektrophilen C-Atom, während die σ -Elektronen erst unter schärferen Bedingungen, wie z.B. mit magischer Säure, eine Dreizentrenbindung zum positivierten C-Atom eingehen.

Im folgenden ist je ein Beispiel für ein klassisches und ein nichtklassisches Carbokation gegeben:



Klassisch:
Dimethyl-isopropyl-
carbenium-Ion⁵



Nichtklassisch:
Norbornyl-Kation⁶

Früher^{7,8} hatte man auch solche Kohlenstoff-Kationen „nicht-klassisch“ genannt, bei denen eine positive Ladung delokalisiert ist. Inzwischen konnte mit modernen analytischen Methoden (Tieftemperatur-NMR und ESCA) nachgewiesen werden, daß hier in Wirklichkeit schnelle Umlagerungen definierter Carbenium-Ionen, also klassischer Ionen, ablaufen.

Auf weitere ältere Bezeichnungen^{9,10,11}, die zur Verwirrung der Begriffe beigetragen haben, sei hier nicht näher eingegangen.

Carbokationen dienen häufig als Formulierungshilfen¹² für Reaktionsmechanismen und werden als nicht in Substanz faßbare Gebilde zur Klärung von Reaktionsabläufen mit herangezogen. Sie stellen mehr oder weniger stabile Zwischenstufen dar bei Umsetzungen nach dem S_{N1} -Mechanismus¹³, bei den E_1 -Reaktionen¹⁴ und bei S_E -Reaktionen an Aromaten¹⁵.

Man schließt bei S_{N1} -Reaktionen am Benzyl-C-Atom aus der Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber primären C-Atomen an gesättigten Systemen auf eine Stabilisierung der kationischen Zwischenstufe der Reaktion durch die Wechselwirkung mit dem benachbarten π -System, wobei ein klassisches Carbokation gebildet wird. S.WINSTEIN und M.SIMONETTA¹⁶ haben gezeigt, daß es neben der schon bekannten Wechselwirkung einer Doppelbindung zum zentralen C-Atom im klassischen Kation auch eine Wechselwirkung eines β -ständigen π -Elektronensystems mit einem positiven Zentrum im Molekül geben kann.

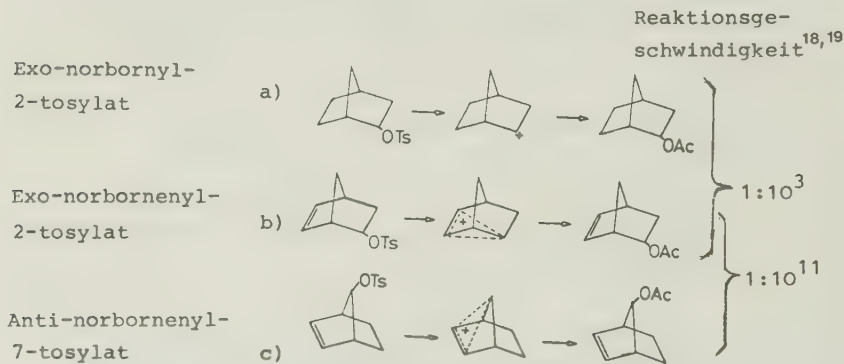


Abbildung 2 : Acetolyse von Tosylaten mit kationischer Zwischenstufe und relative Reaktionsgeschwindigkeiten

Die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit bei der Acetolyse von Norbornenyl-tosylat 2b gegenüber Norbornyl-tosylat 2a zeigt, daß das gebildete Kation eine stabilisierende Wechselwirkung mit der β -ständigen Doppelbindung erfährt.

P.D.BARTLETT¹⁷ wies darauf hin, daß diese Beeinflussung bei symmetrischer Anordnung der Doppelbindung zum positiven Kohlenstoffatom weitaus am stärksten ist, wie die Acetolyse von Anti-

norbornenyl-7-tosylat 2c zeigt.

Aus diesem Beispiel wird deutlich, daß die Stabilisierung eines Kations in starkem Maße von der räumlichen Anordnung des positiven Zentrums zur Doppelbindung abhängt.

P.WALDEN²⁰ konnte im Jahre 1902 erstmals das bereits zwei Jahre zuvor von M.GOMBERG²¹ postulierte dreibindige Kohlenstoffatom in Form des Triphenylmethyl-Kations nachweisen, indem er durch Leitfähigkeitsmessung feststellte, daß Triphenylchlormethan in flüssigem Schwefeldioxid unter Bildung des gelb gefärbten Triphenylmethyl-Kations dissoziiert ist.

Systematische Variationen besonders der para-Substituenten an den Phenylringen des Triphenylmethyl-Carbinols haben charakteristische Farbverschiebungen bei den daraus entstehenden Ionen zur Folge. Sie führen zu der großen Klasse der Triphenylmethan-Farbstoffe¹⁸. Die Absorptionsmaxima im langwelligen Bereich der Elektronenspektren dieser Farbstoffe werden hauptsächlich durch Mesomerieeffekte erklärt. Aber auch Substituenten mit induktiven Effekten (-I) bewirken charakteristische Farbvertiefungen bei den Farbsalzen. W.BROSER, W.HARRER und H.FLEISCHHAUER^{22,23,24,25} haben ausführliche Untersuchungen über Substituenteneinflüsse durchgeführt. Ausgehend von diesen Untersuchungen in der Reihe der Triphenylmethan-Farbstoffe wurden in demselben Arbeitskreis zwei weitere Gruppen von ähnlich stabilisierten Carbokationen hergestellt und in ihren Eigenschaften mit den Triphenylmethan-Farbstoffen verglichen. M.BROCKT^{26,27,28} untersuchte Substituenteneinflüsse an Triphenylcyclopropenylium-Kationen. Ebenso haben D.RAHN^{29,30} und H.DAHLEY³¹ an 1,3,5-Triaryl-bicyclo[3.1.0]hexyl-Kationen ähnliche Substituenteneinflüsse festgestellt.

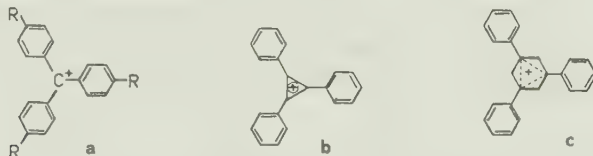


Abbildung 3 : a) Triphenylmethyl-Kation, b) Triphenylcyclopropenylium-Kation, c) Triphenyl-bicyclo[3.1.0]hexyl-Kation

2. Problemstellung

Im Jahre 1959 berichteten G.LEAL und R.PETTIT³² über die Herstellung und die Eigenschaften des 3a,4,7,7a-Tetrahydro-2-phenyl-2-indanol, nach der rationellen Nomenklatur als 8-Hydroxy-8-phenyl-bicyclo[4.3.0]-3-nonen bezeichnet (Abb.4). Es gelang ihnen, aus dieser Verbindung 4a und aus der entsprechenden dehydratisierten Form 4b mit Hilfe von Schwefelsäure ein stabiles Carbokation zu erzeugen, dem sie die folgende Struktur zuschrieben:

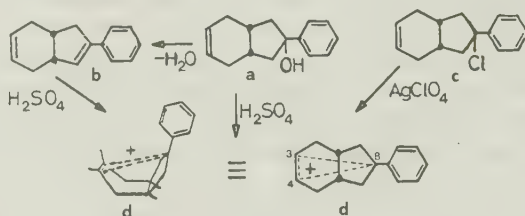


Abbildung 4 : Bildung des Bicyclononenylium-Kations nach G.LEAL und R.PETTIT

Daneben konnten G.LEAL und R.PETTIT dasselbe Carbokation aus der 8-Chlorverbindung 4c durch Behandeln mit Silberperchlorat darstellen. Zur Identifizierung des Kations 4d wurden lediglich die Elektronenspektren (UV- und sichtbarer Bereich) herangezogen. Spätere Veröffentlichungen über Carbokationen dieser bicyclischen Struktur liegen nicht vor.

Die aufgenommenen Elektronenspektren lassen zwar das Vorhandensein eines Kations vermuten, geben aber keine Anhaltspunkte über die genaue Verteilung der positiven Ladung im Molekül. Die Autoren sprechen zwar von einem nichtklassischen Carbonium-Ion, zum damaligen Zeitpunkt jedoch existierte noch keine Analyse-methode, um genau zwischen einer klassischen (Abb.5) und einer nichtklassischen Struktur (Abb.4d) zu unterscheiden.

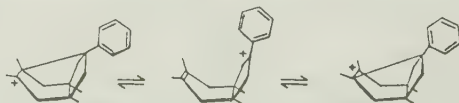


Abbildung 5 : Klassische Strukturen des Bicyclononenylium-Kations

Dieses Kation ist nur durch einen Phenylring am C-8-Atom stabilisiert. Aufgabe der vorliegenden Arbeit war es, das beschriebene Bicyclononenyl-System (Abb.4d) mit zwei weiteren Phenylgruppen in 3- und 4-Stellung herzustellen; das Kation sollte dadurch stärker stabilisiert werden.

Eine weitere Aufgabe dieser Arbeit war es, eine Reihe von Carbinolen und zugehörigen Kationen herzustellen, deren jeweiliger Phenylring am C-8-Atom in para-Stellung verschiedene Substituenten trägt.

Zum anderen sollte dieses Carbokationen-System mit Triphenylmethyl-Kationen, Triphenylcyclopropenylium-Ionen sowie den Triphenyl-bicyclo[3.1.0]hexyl-Kationen verglichen werden.

Um den Einfluß der 3,4-Doppelbindung auf die Stabilisierung des Kations zu untersuchen, sollten je ein Carbinol und Kation hergestellt werden, bei denen die Doppelbindung im Sechsring des Bicyclononenyl-Systems hydriert ist.

Es sollte versucht werden, aus dem vorliegenden Material die Struktur dieser Kationen zu klären.

3. Synthesen

3.1. Allgemeine Übersicht

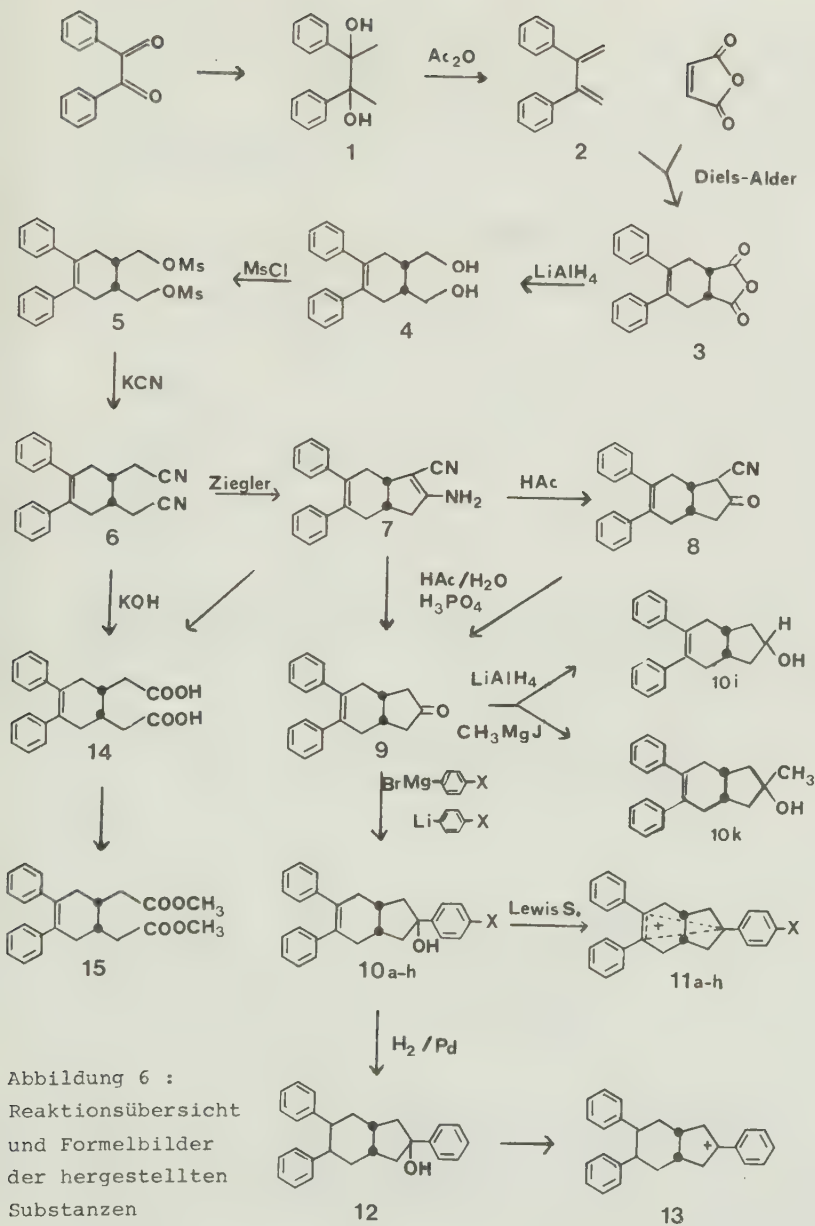
Die zu untersuchenden Kationen dieser Arbeit werden mit starken LEWIS-Säuren wie Bortrifluorid oder mit Schwefelsäure aus Carbinolen erhalten. Die Herstellung dieser Carbinole erfordert zum Aufbau des bicyclischen Systems eine mehrstufige Synthese. Abb.6 gibt eine Reaktionsübersicht (Seite 13).

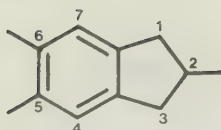
Ausgehend vom Benzil gelangt man über das 2,3-Diphenyl-butan-2,3-diol(1) und Diphenyl-tetrahydrophthalsäureanhydrid 3 zum Diol 4. Aus dem Diol entsteht schließlich das Dinitril 6, dessen Cyclisierung zum Bicyclononenon 9 über Dicarbonsäure 14 und Diester 15 als Esterkondensation erfolgen könnte. Das Bicyclononenon 9 wird in dieser Arbeit durch eine Cyclisierung nach K.ZIEGLER, Verseifung und Decarboxylierung erhalten.

In Abschnitt 3.2. wird über die Synthese dieses bicyclischen Ketons berichtet. Aus seiner Umsetzung mit Phenyllithium entsteht das Triphenyl-bicyclo[4.3.0]nonyl-carbinol 10, Ausgangsverbindung der zu untersuchenden Kationen 11. Die Darstellung der verschiedenen substituierten Carbinole wird im Teil 3.3. ausgeführt. Der Abschnitt 3.5. schließlich enthält die Liste der hergestellten Carbinole 10a bis 10k und 12 sowie den Substanzenschlüssel.

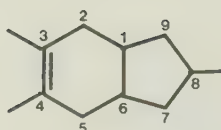
3.2. Synthese des 3,4-Diphenyl-8-oxo-bicyclo[4.3.0]-3-nonen

Als zentrales Ausgangsprodukt für die in dieser Arbeit untersuchten Carbokationen mußte das 3,4-Diphenyl-8-oxo-bicyclo[4.3.0]-nonen 9 (kurz als „bicyclisches Keton“ bezeichnet) synthetisiert werden. Diese Verbindung sowie die daraus entstehenden Carbinole können auch als Abkömmlinge des Indangrundkörpers aufgefaßt werden, wobei die Ringatome in einer anderen Reihenfolge gezählt werden müssen. Das Keton müßte dann als 5,6-Diphenyl-3a,4,7,7a-tetrahydro-2-indanon bezeichnet werden. In dieser Arbeit sollen die Substanzen nach der rationellen IUPAC-Nomenklatur benannt werden.





Indan-System



Bicyclo[4.3.0]nonen-System

Die Vorstufen zu diesem bicyclischen Keton (siehe Reaktionsübersicht Seite 13) sind schon in der Diplomarbeit³³ beschrieben worden. Sie gehen aus vom Benzil, welches mit Hilfe einer GRIGNARD-Reaktion zum 2,3-Diphenyl-2,3-dihydroxybutan (1) umgesetzt wird. Nach dem Dehydratisieren mit Kaliumhydrogensulfat oder Essigsäureanhydrid zum 2,3-Diphenyl-1,3-butadien (2) und der Durchführung einer DIELS-ALDER-Reaktion wird das literaturbekannte 4,5-Diphenyl-1,2,3,6-tetrahydrophthalsäureanhydrid (3) in guter Ausbeute erhalten.

Über die Konformation dieses Bicyclus 3 wurde in der Diplomarbeit nichts ausgesagt. Theoretisch ist eine cis- und eine trans-Verknüpfung des Sechsrings mit dem Fünfring möglich, wobei die cis-Verbindung noch in der endo- und exo-Form vorliegen kann.

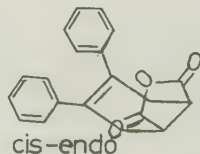
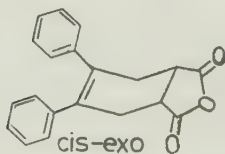
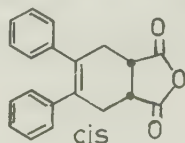
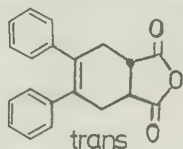
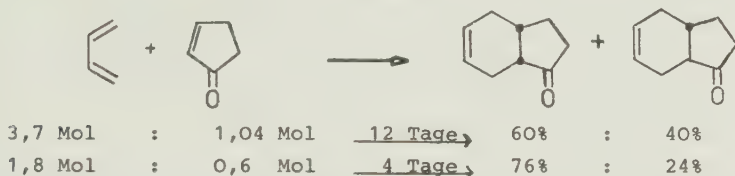


Abbildung 7 : 4,5-Diphenyl-1,2,3,6-tetrahydrophthalsäureanhydrid

Die Cyclisierung in einem späteren Schritt der Synthese ist nur möglich, wenn eine cis-Verknüpfung vorgelegen hat. Die einmal erhaltene Ringverknüpfung bleibt bei allen weiteren Umsetzungen erhalten, während sich bei thermischer Anregung

die endo- in die exo-Form und umgekehrt umwandeln könnte.

Einen dieser DIELS-ALDER-Addition ähnlichen Versuch beschreiben H.O.HOUSE und G.H.RASMUSSEN³⁴, bei dem sie aus Butadien und Cyclopentenon ein Gemisch von cis- und trans-Bicyclo[4.3.0]-3-nonen-7-on erhalten. Auch unterschiedliche Mengenverhältnisse der Ausgangssubstanzen und verschieden lange Reaktionszeiten führen zu wenig differierenden Endproduktmischungen:



Hier führt die Additionsreaktion nicht zu einem sterisch einheitlichen Produkt, allerdings sind Umlagerungen im Lauf der Reaktion nicht auszuschließen.

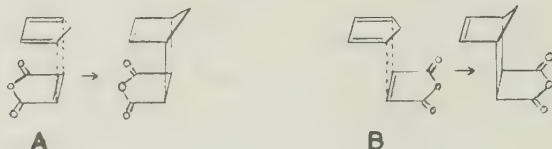
Die Darstellung eines unsubstituierten cis-Tetrahydrophthal-säureanhydrids (Schmp. 103-104°C) aus Butadien und Maleinsäureanhydrid ist bekannt^{35,36}; bei seiner Hydrolyse erhält man cis-Tetrahydrophthalsäure. Das Anhydrid der trans-Tetrahydrophthalsäure schmilzt bei 186°C. Es kann entsprechend aus Butadien und Fumarsäurechlorid bei anschließender Hydrolyse und Dehydratisierung gewonnen werden.

Über die stereochemische Selektivität bei DIELS-ALDER-Reaktionen berichten K.ALDER und J.HAYN³⁸ und in einer anderen Arbeit ALLEN, ELIOT und BELL³⁹. Auch J.G.MARTIN und R.K.HILL⁴⁰ veröffentlichten in ihrer Arbeit, daß die DIELS-ALDER-Anlagerungsprodukte aus 1,3-Butadien und Maleinsäureanhydrid nur cis-konfigurierte Ringverknüpfungen aufweisen, während man selektiv trans-Verbindungen bei Reaktionen des 1,3-Butadiens mit den Fumarsäureestern erhält.

Es ist daher als gesichert anzunehmen, daß bei der Synthese aus Maleinsäureanhydrid und Diphenylbutadien nur das cis-Produkt gebildet wird. Beide Reaktionspartner treten suprafacial - (4s+2s)Reaktion - zusammen.

Für die in dieser Arbeit wichtige weitere Synthese zum Bicyclo-[4.3.0]nonen-System ist zu untersuchen, ob bei dieser Diensynthese ein endo- oder ein exo-Ringsystem entsteht (vgl. Abb.7).

K.ALDER und S.STEIN erhielten bei der Reaktion von Maleinsäureanhydrid mit einem cyclischen Dien (Cyclopentadien) ausschließlich ein Anlagerungsprodukt der endo-Konfiguration^{41,42}.



Die cyclische Struktur des Diens führt hier dazu, daß wegen der zusätzlichen Verbrückung des Additionsproduktes ein Umklappen des Moleküls von der endo- in die exo-Form und umgekehrt nicht möglich ist. Daher kann man die Konfiguration des Reaktionsproduktes zur Untersuchung der Stereoselektivität heranziehen.

Aus dem Ergebnis ist zu schließen, daß die Reaktion nach A favorisiert ist. Der Mechanismus der Bindungsbildung ist nicht völlig geklärt, jedoch scheint sie nahezu synchron abzulaufen. Die Annäherung der Moleküle im Fall A entspricht der maximalen Akkumulation der Doppelbindungen, wobei die C=O-Bindungen in diese Betrachtung eingeschlossen sind. Es muß angenommen werden, daß die Anziehung zwischen den beiden Molekülen bei der endo-Orientierung größer ist als bei der exo-Anordnung^{43,70}.

Auch die Untersuchung des Verhaltens von substituierten Fulvenen gegenüber Maleinsäureanhydrid zeigt in einer eindrucksvollen Weise, daß die Akkumulierung von π -Elektronensystemen das Kriterium für den sterischen Verlauf der Reaktion ist. Nach K.ALDER⁴⁴ können die einsamen Elektronenpaare am Sauerstoff-, Stickstoff- oder Halogenatom als den ungesättigten Bindungen äquivalent angesehen werden, so daß im analogen Sinne die Anwesenheit dieser einsamen Elektronen die spezielle räumliche Annäherung vor der eigentlichen Addition bewirkt. Die Reaktion erfolgt also stets dem Prinzip der größten Elektronendichte, in besonderen Fällen auch der größten Sauerstoffdichte.

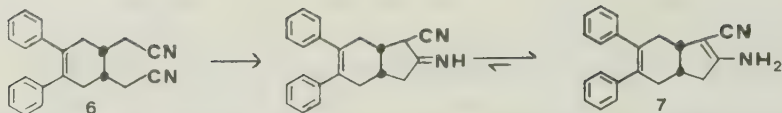
Überträgt man diese Ergebnisse auf die DIELS-ALDER-Reaktion von Diphenylbutadien und Maleinsäureanhydrid, so sollte man das endo-Additionsprodukt erwarten. Jedoch könnte es im Gleichgewicht mit der thermisch stabileren exo-Verbindung vorliegen.

Der weitere Syntheseweg in Richtung zum triphenylierten Bicyclo[4.3.0]nonenol **10** ist schon beschrieben worden³³ und aus dem Reaktionsschema (Abb.6) ersichtlich. Die reduzierende Öffnung des Maleinsäureanhydrid-Ringes mit Lithiumaluminiumhydrid zum entsprechenden Diol **4** verläuft in glatter Weise, ebenso die weitere Reaktion mit Methansulfochlorid zum cis-1,2-Diphenyl-4,5-bis-(mesyloxymethyl)-1-cyclohexen (**5**), welches weiter in Dimethylsulfoxid und mit Kaliumcyanid zum entsprechenden Dinitril **6** umgesetzt wird. Von diesem cis-1,2-Diphenyl-4,5-bis-(cyanomethyl)-cyclohexen-(1) (**6**) ausgehend gibt es zwei präparative Möglichkeiten, von denen ein Teil einer Variante auch schon in der vorher erwähnten Arbeit³³ beschrieben worden ist. Die alkalische Verseifung des Dinitrils zur Dicarbonsäure **14** und die weitere Veresterung zum Dimethyl- oder Diäthylester **15** sind leicht möglich, dagegen erwies es sich als undurchführbar, diese Ester in einer DIECKMANN-Cyclisierung zum Fünfringschluß zu zwingen.

In längeren Versuchsreihen wurde sowohl das Lösungsmittel als auch die Base variiert, neben Natriumalkoholat wurde auch metallisches Natrium und Natriumhydrid erprobt. In keinem Falle konnte chemisch oder spektroskopisch ein cyclischer β -Keto-Ester nachgewiesen werden. Entweder hatte sich nichts umgesetzt, oder der Ester war teilweise wieder zur Dicarbonsäure **14** hydrolysiert worden.

Es mußte also, wie in der Reaktionsübersicht (Abb.6) angedeutet, der Syntheseweg vom Dinitril **6** ausgehend in Angriff genommen werden, um das gewünschte Bicyclo[4.3.0]nonenol-System **10** zu erhalten.

Die Cyclisierung des Dinitrils **6** zum cyclischen Imin oder besser Enamin **7** gelingt gut nach einer von K.ZIEGLER ausgearbeiteten allgemeinen Ringsynthese⁴⁵. Der spannungsfreie Fünfring schließt sich bei der Anwesenheit von N-Methyl-lithium-anilid als Kondensationsmittel in guter Ausbeute.



Bei genauerer Prüfung des erhaltenen IR-Spektrums (Doppelbande bei 3300 und 3400 cm^{-1} für die NH_2 -Gruppe) ergibt sich, daß in dem keto-enol-artigen Gleichgewicht, im Gegensatz zu der früher beschriebenen Annahme des Vorliegens eines cyclischen Imins³³, das cyclische Enamin begünstigt ist. In diesem Fall liegt die Nitril-Dreifachbindung in Konjugation zu der Doppelbindung im Fünfring.

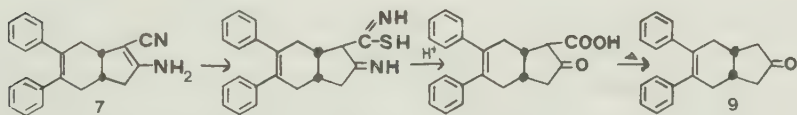
Die Verseifung des Enamins **7** verläuft in halbkonzentrierter Essigsäure nur zum cyclischen Cyanketon **8**. Die Cyangruppe läßt sich nur äußerst schwer zur Carboxylgruppe hydrolysieren, die man anschließend noch decarboxylieren muß, damit am Fünfring nur noch die Ketogruppe verbleibt. In langen Versuchsreihen wurde an der Umgehung und Überwindung dieser präparativen Hürde gearbeitet, entweder erfolgte keine Umsetzung und es wurde nur die Ausgangsverbindung wiedergefunden, was ein gewisser Trost sein könnte, oder der Fünfring öffnete sich wieder zur Dicarbonsäure **14**, was man nur als präparativen Rückschritt bezeichnen kann. Ausführliche Versuche im alkalischen Medium jeglicher Stärke, in der Siedehitze oder bei niedrigeren Temperaturen mit und ohne verschiedene Alkohole als Lösungsvermittler, führten entweder zu keiner Umsetzung oder zur Hydrolyse der Cyangruppe zum Carbonsäurerest mit gleichzeitiger Fünfringöffnung zur schon erwähnten Dicarbonsäure **14**.

Beim Arbeiten im sauren Medium erfolgt bei starken Mineralsäuren in der Siedehitze über eine langsame Braunfärbung eine allmähliche Verölung und Verharzung, ohne daß sich das gewünschte Keton **9** auf irgendeine Weise rein isolieren läßt.

Auch zehntätiges Stehenlassen mit konzentrierter Salzsäure und die Hydrolyse mit Bromwasserstoffsäure, bei der das Enamin **7** in Eisessig gelöst wird, führen nicht zum Keton **9** in verwertbarer Reinheit. Hierbei läßt sich aber nachweisen, daß sich das gewünschte bicyclische Keton gebildet hatte und in jeweils harzigen Reaktionsgemischen vorlag, denn nach Umsetzung der bei der

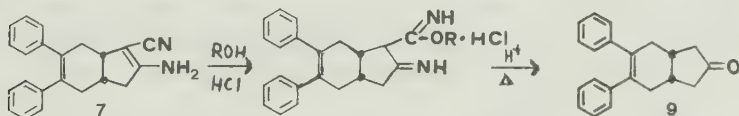
sauren Hydrolyse erhaltenen Rückstände mit Lithiumphenyl oder einer entsprechenden GRIGNARD-Verbindung ließ sich in dem neuerlich erhaltenen braunen Gemisch das Carbinol 10a nachweisen. Wie später ausführlich geschildert werden wird, ergeben diese Carbinole mit starken LEWIS-Säuren charakteristische Farblösungen. Aus diesem Carbinol-Rohgemisch läßt sich die Reinsubstanz nicht isolieren, da mit dem unreinen eingesetzten Keton schon zu viele harzige Zersetzungsprodukte vorliegen; es mußte also auf anderen Wegen versucht werden, ausreichende Mengen des Ketons 9 kristallin zu erhalten, bevor weitere Umsetzungen sinnvoll waren.

Zur Überwindung der präparativen Schwierigkeiten wurde auch der Umweg über die Hydrolyse des entsprechenden Thiosäureamids versucht, da sich in der Regel die Thiosäureamide leichter verseifen lassen^{46, 47, 48, 49, 50}.



Nach H.KINDLER⁴⁷ sollte sich der Schwefelwasserstoff wegen seiner stärkeren Polarität im Gegensatz zu Wasser leichter an die schwer angreifbare Nitrilgruppe anlagern. Die nachfolgende Hydrolyse und die Decarboxylierung dürften dann nicht mehr schwierig sein. Es blieben jedoch alle Versuche ergebnislos, auf diesem Wege zu dem gewünschten Keton zu kommen.

Nach A.PINNER^{51, 52} sollte gerade bei schwer angreifbaren tertiären Nitrilen die Reaktion über den entsprechenden Iminoäther zum Ester eher möglich sein, bei empfindlichen Nitrilen sogar schon in der Kälte.

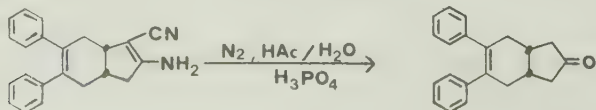


Auch in diesem Falle, und zwar mit Salzsäure-Äthanol-Gemischen, läßt sich die Hydrolysereaktion an der Cyan-Gruppe nicht aktivieren.

Bei all diesen vorher erläuterten Versuchen stellt sich als Ergebnis heraus, daß bei zu schwach saurem Medium keine Reaktion eintritt, während die Anwendung starker Mineralsäuren, besonders Schwefelsäure, zu einem undefinierbaren Gemisch von Zersetzungsprodukten führt, in dem das cyclische Keton **9** zwar zum Teil nachweisbar ist, aus dem es aber nicht mit der notwendigen Reinheit zu isolieren ist, mit der es bei den weiteren Reaktionen eingesetzt werden muß. Selbst die anschließende Reinigung mit Hilfe der Säulenchromatographie in vielen möglichen Variationen bringt keine positiven Ergebnisse.

Weiter wurde versucht, aus dem ölig-harzigen Hydrolysegemisch des Enamins **7** das cyclische Keton **9** über das entsprechende Semicarbazon zu erhalten. Semicarbazone kristallisieren im allgemeinen gut aus abgepufferten, äthanolischen Lösungen von Ketonen mit Semicarbazid-Hydrochlorid aus und lassen sich in der Regel auch gut umkristallisieren. Die Rückspaltung zum Keton gelingt allgemein durch Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren oder durch Verdrängen der Carbonyl-Verbindung mit Benzaldehyd oder 2,4-Dinitrobenzaldehyd nach N.ZELINSKY⁵³. In diesem speziellen Falle kristallisieren die Semicarbazone aber nur sehr unsauber aus und lassen sich nicht einwandfrei umkristallisieren.

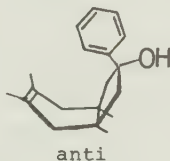
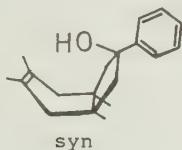
Da alle versuchten Umwegreaktionen nicht zu dem benötigten cyclischen Keton **9** in ausreichender Reinheit führten, wurden weitere Hydrolyseversuche unternommen. Da starke Mineralsäuren besonders in der Hitze hauptsächlich zu Zersetzungsprodukten führten, während Essigsäure allein keine Umsetzung bewirkte, mußten also verschiedene Säuremischungen für die Hydrolyse angewendet werden. Nach weiteren Versuchsreihen stellte sich endlich eine Methode als brauchbar heraus. Das unter Stickstoffatmosphäre im Gemisch von Eisessig und Wasser gelöste Cyanoenamin **7** wird nach Zutropfen von konzentrierter Phosphorsäure und langsamem Erhitzen bis zur leichten Gelbfärbung der Lösung direkt zum gewünschten Keton **9** hydrolysiert.



Damit lag die wichtige Schlüsselsubstanz 3,4-Diphenyl-8-oxo-bicyclo[4.3.0]-3-nonen oder, als Indantyp bezeichnet, das 5,6-Diphenyl-3a,4,7,7a-tetrahydro-2-indanon für die Synthese der substituierten Bicyclononenylsysteme vor.

3.3. Synthese der Carbinole

Die Addition metallorganischer Verbindungen an die Carbonyl-Doppelbindung des bicyclischen Ketons **9** und nachfolgende Hydrolyse führt zu verschiedenen Carbinolen **10**. Die Carbinole des endo-Bicyclononenyl-Systems können theoretisch in der syn- und in der anti-Form entstehen, je nachdem welche Stellung die Hydroxylgruppe zum Ringsystem hat.

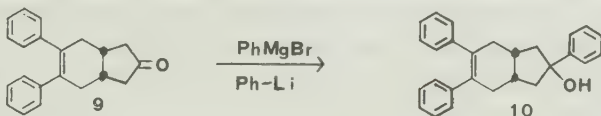


Eine Form kristallisiert begünstigt aus, die andere läßt sich nur dünn-schichtchromatographisch im nicht ganz reinen Produkt in sehr geringen Mengen nachweisen. Weil es bei der Kationenbildung unerheblich ist, welches der beiden Isomeren eingesetzt wird, wurde die Frage nicht geklärt.

Wird als metallorganische Komponente ein metallierter Aromat verwendet, so lassen sich aus den Carbinolen farbige Kationen erzeugen. Ihre Darstellung wird in Abschnitt 3.3.1. beschrieben.

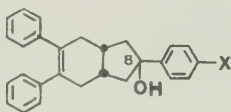
3.3.1. Synthese der farbbildenden Carbinole des 3,4,8-Triphenyl-8-hydroxy-bicyclo[4.3.0]-3-nonen-Typs 10a-h

Das triphenylierte Bicyclononenyl-System stellt den unsubstituierten Vertreter der untersuchten farbbildenden Verbindungsreihe dar. Dieses Carbinol läßt sich ungefähr gleich gut mit Hilfe einer GRIGNARD- oder einer Lithiumorganischen-Reaktion darstellen:



Beträchtliche Schwierigkeiten bereitet das Umkristallisieren bis zur analysenreinen Form. Alle prinzipiellen Untersuchungen, wie die Bildung von farbigen Lösungen mit den verschiedensten LEWIS-Säuren, Lösungsmiteleinflüsse bei der Kationenbildung, Elektronen- und Fluoreszenzspektren, die etwas über die Stabilität des Bicyclus als klassisches oder nichtklassisches Carbokation aussagen könnten, wurden mit diesem Carbinol durchgeführt.

Die weiteren synthetisierten Vertreter dieser Verbindungsreihe unterscheiden sich nur durch den Substituenten in para-Stellung am Phenylring des C-8-Atoms.



Einen Überblick über die hergestellten Carbinole und Carbokationen und ihre Kurzbezeichnung gibt die Tabelle ¹ in Abschnitt 3.5.

3,4-Diphenyl-8-hydroxy-(p-methylphenyl)-bicyclo[4.3.0]-3-nonen

Dieses Carbinol **10b** unterscheidet sich von der Stammverbindung **10a** nur durch die paraständige Methylgruppe. Es läßt sich am besten durch Umsetzen von p-Lithiumtoluol (aus Bromtoluol und Lithium) mit dem Keton **9** erhalten. Hier mußte überprüft werden, ob die Methylgruppe auch nach der Metallierung in para-Stellung zum Lithium verblieben war, indem die Reaktionsmischung mit festem Kohlendioxid versetzt und hydrolysiert wurde. Es wurde am Ende nur p-Tolylsäure gefunden und keine entsprechende ortho-Verbindung. Die Identifizierung erfolgte durch Vergleichsschmelzpunkte und Vergleichsinfrarotspektren.

3,4-Diphenyl-8-hydroxy-8-(p-hydroxyphenyl)-bicyclo[4.3.0]-3-nonen

Die metallorganische Verbindung zur Darstellung des Carbinols **10c** ist nur durch Ummetallieren von frischem Äthyllithium mit p-Bromphenol zu erhalten. Da zuerst die acide Hydroxylgruppe des Phenols mit Lithiumäthyl quantitativ metalliert wird, bevor der Phenylkern angegriffen werden kann, muß mindestens die doppel-

te molare Menge Lithiumreagenz vorliegen. Bei der anschließenden Zersetzung des Gemisches mit Wasser wird die phenolische Hydroxylgruppe aus dem Lithiumphenolat zurückgebildet.

3,4-Diphenyl-8-hydroxy-8-(p-methoxyphenyl)-bicyclo[4.3.0]-3-nonen

Dieses Anisol-Carbinol 10d wurde nicht, wie in den Arbeiten von H.GILMAN⁵⁴ und von P.SIEGLE⁵⁵ beschrieben, durch Metallierung von p-Bromanisol mit n-Butyllithium und Umsetzung mit dem Keton 9 erhalten, sondern im Gegensatz zu der Veröffentlichung von H.GILMAN durch Direktmetallierung von p-Bromanisol mit Lithium und weiterer Reaktion mit dem bicyclischen Keton 9. Nach H.GILMAN sollte das Lithium beim Metallieren in die ortho-Stellung eintreten, wenn das Brom in para-Stellung zu einer Methoxygruppe im Phenylring vorgelegen hatte. Bei unseren Versuchsbedingungen tritt dieser Wanderungseffekt nicht ein, denn nach der Zugabe von Trockeneis und anschließender Hydrolyse läßt sich nur die p-Methoxy-benzoesäure anhand ihres Schmelzpunktes und durch Infrarotspektroskopie nachweisen.

3,4-Diphenyl-8-hydroxy-(p-N,N-dimethylaminophenyl)-bicyclo[4.3.0]-3-nonen

Das Dimethylaminophenyl-Carbinol 10e läßt sich auf die allgemein übliche und schon vorn beschriebene Weise herstellen, indem man das frisch aus der para-Bromverbindung und Lithium bereitete p-Dimethylaminophenyl-lithium mit dem Keton 9 erhitzt.

3,4-Diphenyl-8-hydroxy-(p-N,N-diphenylaminophenyl)-bicyclo[4.3.0]-3-nonen

Vollkommen analog zu der entsprechenden Dimethylamino-Verbindung ist dieses Diphenylaminophenyl-Carbinol 10f darstellbar.

3,4-Diphenyl-8-hydroxy-8-(p-biphenyl)-bicyclo[4.3.0]-3-nonen

Das metallorganische Reagenz wird in diesem Falle aus Lithium und Bromdiphenyl bereitet und wie beschrieben mit dem cyclischen Keton umgesetzt. Die anschließende Hydrolyse mit Wasser führt zum Carbinol 10g.

3,4-Diphenyl-8-(p-bromphenyl)-8-hydroxy-bicyclo[4.3.0]-3-nonen

Das für die Umsetzung mit dem Keton 9 benötigte p-Bromphenylmagnesiumbromid wird aus der Reaktion von Magnesium und p-Dibrombenzol erhalten. Die Hydrolyse mit verdünnter Ammoniumchloridlösung führt zum gewünschten Carbinol 10h.

3.3.2. Synthese der nichtfarbbildenden Carbinole 10i, 10k, 12

Um eine Aussage über den Einfluß des Phenylringes in der 8-Stellung des Bicyclus auf die Lage der längstwelligigen Absorptionsmaxima der Elektronenspektren zu machen, sollten auch Kationen untersucht werden, die am C-8-Atom keinen Phenylring aufweisen. Um den Einfluß der Doppelbindung zwischen den Ringatomen C-3 und C-4 festzustellen, mußte ein an dieser Stelle hydriertes Kation untersucht werden.

Zu diesem Zwecke mußten die entsprechenden Carbinole hergestellt werden.

3,4-Diphenyl-8-hydroxy-bicyclo[4.3.0]-3-nonen 10i

Durch Reduktion der entsprechenden 8-Oxo-Verbindung (Keton 9) mit Lithiumaluminiumhydrid in ätherischer Lösung läßt sich 10i in guter Ausbeute darstellen. Bei der Carbokationenbildung mit starken LEWIS-Säuren (BF_3 , AlCl_3 , konz. H_2SO_4) fehlt die stabilisierende Wirkung des dritten Phenylringes, so daß keine sichtbare Farbwirkung auftritt und kein verwertbares UV-Spektrum erhalten wird. Der entsprechende Substanzfleck auf dem Dünnschichtchromatogramm läßt sich auch nicht mit Bortrifluorid anfärben, wie es bei den hier beschriebenen in Lösung farbbildenden Systemen der Fall ist.

3,4-Diphenyl-8-hydroxy-8-methyl-bicyclo[4.3.0]-3-nonen 10k

Die Synthese dieses in 8-Stellung methylierten Cyclononenylsystems gelingt einfach beim Umsetzen von frisch hergestelltem Methylmagnesiumjodid mit dem Keton 9.

Das Carbinol 10k zersetzt sich unter Säureeinfluß und spaltet leichter Wasser ab, als die übrigen Carbinole dieser Reihe.

Eine Farbwirkung dieses Methyl-bicyclononenyl-Systems konnte nicht beobachtet werden.

3,4-Diphenyl-bicyclo[4.3.0]-8-nonanol 12

Die Doppelbindung zwischen den C-3- und C-4-Atomen scheint eine notwendige Voraussetzung zu sein für die Bildung der stabilisierten Bicyclo-nonenyl-Kationen. Zum Beweis mußte ein entsprechendes Carbinol ohne diese Doppelbindung den gleichen Untersuchungen unterworfen werden, wie sie für das wichtigste Carbinol 10a der farbbildenden Reihe ausgeführt wurden.

Aus dem Nonenol 10 kann durch eine Hydrierung mit Palladium/Aktivkohle das Nonanol 12 (kurz als hydriertes Carbinol bezeichnet) erhalten werden. Da die Reaktion auf der Metalloberfläche erfolgt, entsteht stereospezifisch die cis-Form. Das durch mehrmaliges Umkristallisieren erhaltene reine hydrierte Carbinol zeigt mit LEWIS-Säuren keine Farbbildung. In diesem Fall kann kein stabilisiertes Kation entstehen.

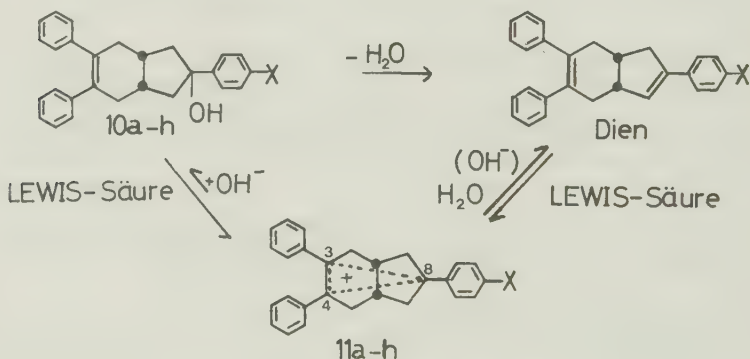
3.4. Umsetzung der Carbinole

Die Carbinole 10a bis 10h lassen sich in Lösung, aber auch auf der Dünnschichtplatte, durch Behandeln mit LEWIS-Säuren unter Abspaltung der Hydroxylgruppe in die Carbokationen 11a - 11h überführen. Für die spektroskopische Untersuchung ist Bortrifluorid-Ätherat als LEWIS-Säure und Chloroform als Lösungsmittel besonders geeignet (vgl. Abschnitt 4.5.)

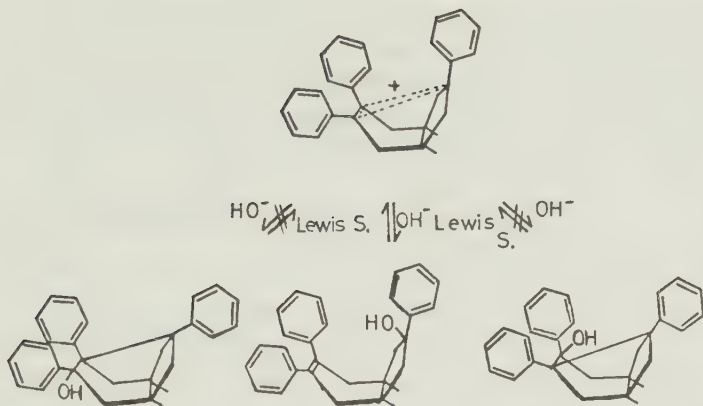
Auf der Dünnschicht-Chromatographie-Platte (Kieselgel oder Aluminiumoxid) lassen sich die Carbinole 10a bis 10h durch Einsprühen der Platte mit Bortrifluoridätherat als farbige Flecken identifizieren. Die Farbe auf der Platte entspricht der der jeweiligen Kationen-Lösung. Einige Carbinolflecke zeigen eine geringfügige Aufspaltung, die auf das Vorliegen von syn- und anti-Isomeren im eingesetzten Carbinol schließen läßt. Die Isomeren sollten unterschiedliche R_F -Werte zeigen. Eine Zuordnung kann hier allerdings nicht vorgenommen werden.

Die Carbinole **10a** bis **10h** werden in Lösung mehr oder weniger leicht zu Dienen dehydratisiert, die sich auch beim Schmelzen der Carbinole bilden. Die Diene lassen sich ebenso wie die Carbinole durch Behandeln mit LEWIS-Säuren in die Farbkationen überführen. Auf der Dünnschicht-Platte (Laufmittel Benzol/Chloroform) zeichnen sie sich durch wesentlich größere R_F -Werte als die Carbinole aus.

Das folgende Formelbild zeigt die Umwandlungsmöglichkeiten zwischen den Carbinolen, den Kationen und den Dienen, wobei die letzten nur chromatographisch und massenspektroskopisch identifiziert wurden.



Bei der Hydrolyse der Kationen-Lösung wird kein Carbinol-Iso-merengemisch zurückerhalten, wie es eine nichtklassische Struktur des Kations, bei der die C-Atome 3,4 und 8 gleichwertig sind, erwarten lassen müßte und wie es beim Bicyclo[3.1.0]hexyl-Kation von D. RAHN^{29,30} und bei den 1,3,5-Triaryl-bicyclo[3.1.0]-hexyl-Kationen von H. DAHLEY³¹ der Fall war.



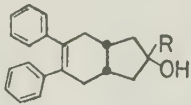
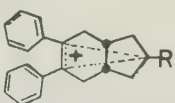
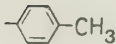
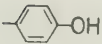
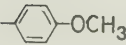
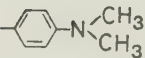
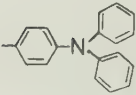
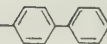
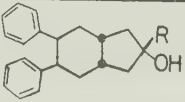
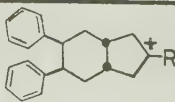
Bei Betrachtung der Molekülgeometrie (siehe auch Kap. 5.1.) wird ersichtlich, daß es unwahrscheinlich ist, ein Isomerengemisch der 3-, 4- und 8-Carbinole zu erhalten, da der Abstand zwischen dem C-8- und C-3- bzw. C-4-Atom viel zu groß für eine Einfachbindung ist. Es ist also nur die 8-Hydroxy-Verbindung zu erwarten.

Nach dem Zersetzen der sauren Farblösungen 11a - 11h mit Alkalilauge läßt sich aber die Hauptmenge der Substanz nur als Dien zurückgewinnen. Die Kationen lagern also keine Hydroxylgruppe reversibel zum Carbinol an, sondern es spaltet sich im alkalischen Medium ein Proton vom Kation ab.

Um festzustellen, ob die aus den Carbinolen unter Wasserabspaltung entstehenden Diene eine Eigenabsorption im sichtbaren Spektralbereich aufweisen, wurden die Carbinole im polaren Lösungsmittel mit Phosphorpentoxid leicht erwärmt. Eine Verfärbung der Lösung oder eine Absorption im sichtbaren Bereich kann in diesem Falle nicht beobachtet werden.

3.5. Hergestellte Verbindungen und Substanzenschlüssel

Die Chiffrierung der hergestellten Verbindungen bis zur Vorstufe der Carbinole geht aus der Reaktionsübersicht (Abb. 6, Seite 13) hervor. Die Namen aller hergestellten Verbindungen sind in der Zusammenfassung (Abschn. 7) aufgeführt. Die Kurzbezeichnungen der Carbinole und ihrer Kationen enthält die folgende Übersicht:

-R		
	10 a	11 a
	10 b	11 b
	10 c	11 c
	10 d	11 d
	10 e	11 e
	10 f	11 f
	10 g	11 g
	10 h	11 h
-H	10 i	11 i
-CH ₃	10 k	11 k
-R		
	12	13

4. Spektroskopische Messungen

Zur Konstitutionssicherung des bicyclischen Ketons und seiner Vorstufen sowie der dargestellten Carbinole wurde neben NMR-, MS- und Elektronen-Spektroskopie vornehmlich die IR-Spektroskopie herangezogen. Zur Identifizierung und Charakterisierung der Carbokationen diente die Elektronenspektroskopie.

4.1. Infrarot-Spektren

Im Laufe der präparativen Arbeiten hat sich die IR-Spektroskopie als eines der wertvollsten Hilfsmittel zum Verfolgen der Umsetzungen erwiesen.

Zunächst konnte mit ihrer Hilfe geklärt werden, daß die schon in der Diplomarbeit³³ synthetisierte Verbindung 7 (siehe Reaktionsübersicht Abb. 6) nicht, wie damals angenommen, als cyclisches Imin, sondern als Enamin vorliegt.

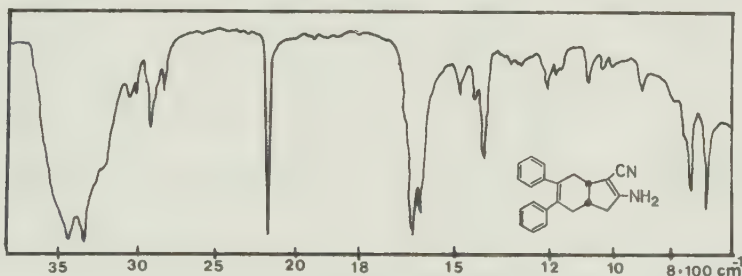


Abb. 8: IR-Spektrum des cyclischen Enamins

Abb. 8 zeigt ihr IR-Spektrum mit den für NH_2 -Gruppierungen typischen symmetrischen und asymmetrischen N-H-Valenzschwingungsbanden bei 3340 und 3450 cm^{-1} . Die Lage der $\text{C}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingungsbande bei 2180 cm^{-1} , also am unteren Ende des für Nitrile typischen Frequenzbereiches, und die Intensität dieser Bande deuten auf eine konjugierte Doppelbindung hin. Ob auch das Imin zu nennenswerten Anteilen im Produkt vorliegt, läßt sich weder aus der N-H- noch aus der $\text{C}=\text{N}$ -Valenzschwingung erkennen. Während die eine unter den beiden N-H-Banden des Enamins verdeckt sein könnte, wäre die letztere nicht von den $\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingungsbanden zu trennen. Lediglich die Nitrilbande kann hier Aufschlüsse geben. Sie sollte für das Imin im höheren Frequenzbe-

reich liegen als für das Enamin, müßte also neben dessen Bande zu sehen sein. Das ist nicht der Fall. Man kann also annehmen, daß das Prototropie-Gleichgewicht hier auf Seiten des Enamins liegt.



Die Versuche zur Hydrolyse und Decarboxylierung dieses Enamins zum bicyclischen Keton wurden mit dem IR-Spektrum überwacht. Bei dieser Umsetzung sollen Nitril- und NH_2 -Banden verschwinden, und die C=O -Valenzbande bei 1740 bis 1720 cm^{-1} soll auftreten. Abb. 9 zeigt ein Spektrum, wie es in vielen Versuchen vom jeweiligen Reaktionsprodukt erhalten wurde. Zwar ist die starke

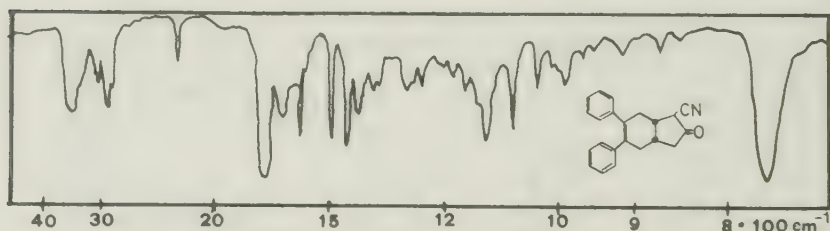
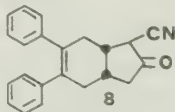


Abbildung 9 : IR-Spektrum des Cyanketons

Carbonylbande deutlich bei etwa 1750 cm^{-1} zu erkennen, jedoch ist die Nitrilbande nicht verschwunden. Das Spektrum stimmt mit der Struktur eines Cyanketons überein.



Das endgültige Indiz für die geeigneten Hydrolysebedingungen war das vollständige Verschwinden der Nitrilbande im IR-Spektrum des Reaktionsproduktes.

Abb. 10 zeigt das Spektrum des Bicyclononenons 9.

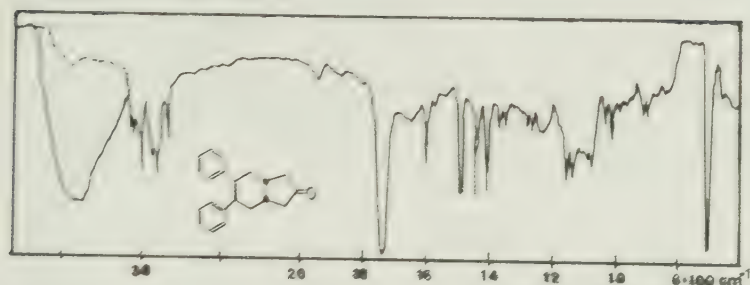


Abbildung 10 : IR-Spektrum des cyclischen Ketons

Die beherrschende Bande des IR-Spektrums ist die der C=O-Valenzschwingung bei 1730 cm^{-1} , im Erwartungsbereich gesättigter Fünfring-Ketone. C-H-Valenzschwingungen der Methylengruppen treten bei 2860 bis 2950 cm^{-1} auf, während die C-H-Bindungen der Phenylringe sich bei 3030 bis 3060 cm^{-1} zeigen.

Das Imine/Enamin-Gleichgewicht bei Verbindung 7 könnte hier sein Analogon in einem Keto/Enol-Gleichgewicht finden.

Wieder kann man, wie oben, die C=C-Doppelbindung des Enols wegen Überlagerung mit anderen C=C-Valenzschwingungsbanden nicht identifizieren, jedoch sollte sich die Existenz des Enols in einer deutlichen O-H-Valenzschwingungsbande bei etwa 3600 cm^{-1} zeigen. Um störende Wasserspuren des Kaliumbromids auszuschalten, muß entweder die IR-Pille gut getrocknet werden, oder es muß das Spektrum des in einem geeigneten Lösungsmittel gelösten Ketons aufgenommen werden. In das Spektrum der Abb. 10 ist zwischen 3000 und 3200 cm^{-1} das in Chloroform aufgenommene Spektrum des Ketons gestrichelt eingezeichnet. An der Abwesenheit einer scharfen O-H-Bande erkennt man, daß das Keto/Enol-Gleichgewicht hier vollständig auf der Seite des Ketons liegt. Hier ist keine Nachbargruppe im Molekül enthalten, die durch Konjugation das Enol stabilisieren könnte, wie es die Nitrilgruppe beim Enamin tut.

Die Reduktion des Ketons **9** zum Diphenyl-bicyclononenol **10i** beschreibt das IR-Spektrum der Abb. 11.

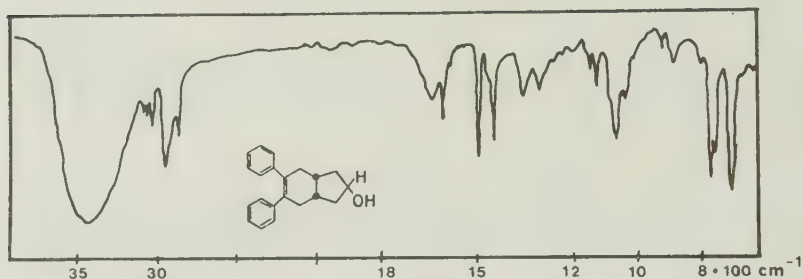


Abbildung 11 : IR-Spektrum des unsubstituierten Bicyclononenols

Während die C=O-Bande verschwindet, bleiben andere charakteristische Banden der Verbindung erhalten, so die C-C-Valenzschwingungsbanden der Aromaten bei 1450, 1500, 1580 und 1600 cm^{-1} und die der C-H-Deformationsschwingung monosubstituierter Benzole bei 700 und 770 cm^{-1} . Das Auftreten einer O-H-Valenzschwingung ist nicht zu beobachten, da sie im Spektrum von der OH-Bande des feuchten Kaliumbromids überdeckt wird.

Aus der Umsetzung des Ketons **9** mit Phenyllithium entsteht Triphenyl-bicyclononenol **10a**, Spektrum Abb. 12. Es liegt keine C=O-Bande mehr vor, jedoch das Substitutionsmuster der Aromaten bleibt unverändert. Hier allerdings lässt sich nach Trocknen der KBr-

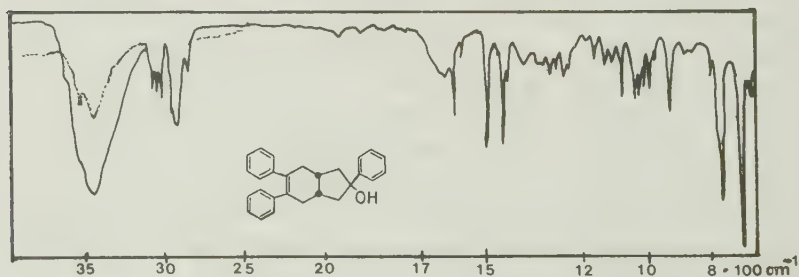


Abbildung 12 : IR-Spektrum des Triphenyl-bicyclononenols

Pille die O-H-Valenzschwingungsbande bei 3540 cm^{-1} erkennen. Die hohe Frequenz läßt vermuten, daß keine inter- oder intramolekularen Wasserstoffbrücken vorliegen.

Als Beispiele für substituierte Triphenyl-bicyclononenole seien die IR-Spektren der para-Hydroxy- (10c, Spektrum Abb. 13) und der para-Dimethylamino-Verbindung (10e, Spektrum Abb. 14) wiedergegeben.

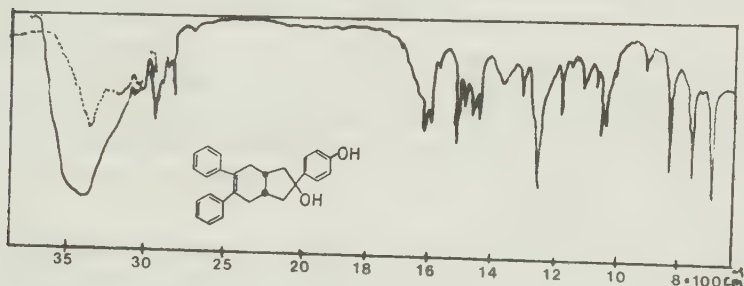


Abbildung 13 : IR-Spektrum des substituierten p-Hydroxy-Carbinols

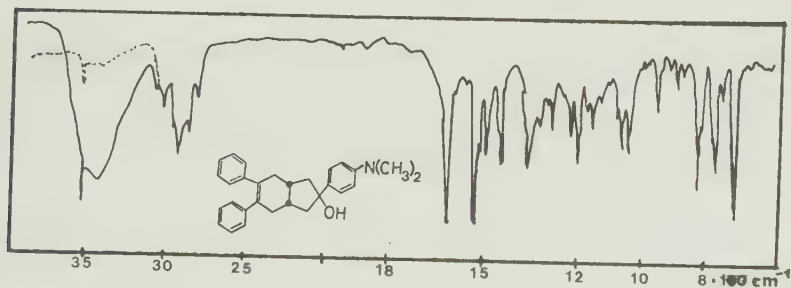


Abbildung 14 : IR-Spektrum des substituierten p-Dimethylamino-Carbinols

Hier tritt bei beiden mit der Bande bei 840 bzw. 830 cm^{-1} auch das Substitutionsmuster eines para-disubstituierten Benzolringes auf. Sehr deutlich ist beim para-Dimethylamino-Carbinol die scharfe Bande der „freien“ OH-Valenzschwingung bei 3540 cm^{-1} ,

dagegen zeigt die Verschiebung zu tiefen Frequenzen (etwa 3360 cm^{-1}) beim para-Hydroxy-Carbinol **10c** eine Verringerung der O-H-Bindungsstärke, vermutlich durch Wasserstoffbrücken, an. Erwähnt werden muß außerdem noch beim para-Hydroxy-Carbinol die O-H-Deformationsschwingung (1260 cm^{-1}) und beim para-Dimethylamino-Carbinol die C-H-Valenzschwingung (2800 cm^{-1}) der Dimethylamino-Gruppe.

Aufgrund der symmetrischen Anordnung fehlt in den IR-Spektren erwartungsgemäß die charakteristische Valenzschwingungsbande für die C=C-Doppelbindung im Sechsring. Die Hydrierung der Doppelbindung des Carbinols **10a** zum Carbinol **12** bleibt deshalb praktisch ohne Einfluß auf das Infrarot-Spektrum. Es tritt lediglich eine größere neue Bande im Spektrum des hydrierten Carbinols **12** bei der Wellenzahl 1058 cm^{-1} auf (siehe Spektrum Abb.15)

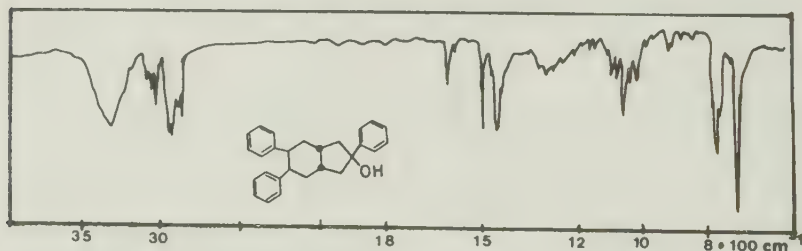
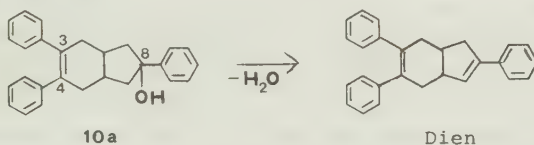


Abbildung 15 : IR-Spektrum des hydrierten Carbinols

4.2. Massenspektroskopische Untersuchungen

Massenspektroskopische Untersuchungen dienten auch zur Sicherung der Konstitution der Carbinole.

Beim Carbinol **10a** wird ein Molpeak (366) gefunden, jedoch ist er von geringerer Intensität als der des Fragmentes $M^+ - H_2O$. Dies deutet auf das Auftreten des im Abschnitt 3.4. erwähnten Diens hin, bei dem die neu entstandene Doppelbindung durch den β -ständigen Phenylring stabilisiert wird.



Bei den substituierten Carbinolen der Reihe **10b - 10h**, mit Ausnahme von **10c**, ist nur ein sehr schwacher Molpeak neben dem intensiven $(M^+ - H_2O)$ -Peak zu beobachten. Beim Carbinol **10c** (hier könnte das Dehydratisierungsprodukt auch eine chinoide Struktur haben) wird schließlich kein Molpeak gefunden, sondern als Peak höchster Massenzahl der $(M - H_2O)^+$.

Daneben wird ein Peak einer um vier Masseneinheiten kleineren Massenzahl gefunden, dessen Intensität bei der Spektrenaufnahme zunimmt. Hier könnte während der Messung eine Dehydrierung stattfinden, bei der der Sechsring im Bicyclus aromatisiert wird.

Für die Stabilisierung des Dehydratisierungsproduktes durch Konjugation spricht der Umstand, daß beim Carbinol **10i**, welches am C-8-Atom neben der Hydroxylgruppe nur Wasserstoff trägt, der Molpeak weitaus intensiver erscheint als der $(M - H_2O)^+$ -Peak.

Mit Hilfe der Massenspektroskopie konnte auch ein überraschendes Ergebnis bei den Elektronenspektren des sichtbaren Bereiches geklärt werden. Entgegen den Erwartungen wurde anfangs auch aus dem hydrierten Carbinol **12** mit LEWIS-Säuren eine Farblösung erhalten. Sogar der gemessene $\lambda_{\max}$ -Wert war praktisch identisch mit dem des Kations **11a**, nur die Extinktion im Bereich 508-

511 nm war beim hydrierten Kation **13** um den Faktor 20 geringer. Bei genauerer Auswertung des Massenspektrums der für die Aufnahme des Elektronenspektrums verwendeten Substanzprobe zeigte sich neben dem deutlichen $(M^+ - H_2O)$ -Peak ($M^+ = 368$, $M^+ - H_2O = 350$) noch ein Restpeak ($M^+ = 348$) des unhydrierten Carbinols **10a**. Die Intensität entsprach ca. 5% des Hauptbestandteiles. Normalerweise hätte dieser Peak durch eine thermisch- oder elektronenstoßbedingte Wasserstoffabspaltung hervorgerufen werden können. Eine nochmalige Überprüfung der Massenspektren (aufgenommen bei 30 eV statt wie üblich bei 70 eV, um eine Wasserstoffabspaltung während der Messung auszuschließen) ergab wieder einen Restgehalt nicht umgesetzten Carbinols **10a** im hydrierten Carbinol **12**. Erst analoge Versuche mit einer mehrmals umkristallisierten Substanzprobe führten zu dem erwarteten Massenspektrum ohne die Verunreinigung. Mit dieser Probe blieb die Farbreaktion dann auch vollständig aus.

Im Abschnitt 3.4. ist schon über die aus den kationischen Farblösungen zurückgewonnenen Produkte berichtet worden. Bei keinem Hydrolyseprodukt läßt sich im Massenspektrum der Molpeak des betreffenden Carbinols finden, wohl aber taucht der jeweilige $(M_{\text{Carbinol}} - H_2O)^+$ -Peak als Peak höchster Massenzahl auf. Auch die dünnschichtchromatographische Untersuchung des Produktes zeigt, daß es sich neben einigen Zersetzungsprodukten nicht um zurückgewonnenes Carbinol sondern um das jeweilige Dien handelt.

4.3. NMR-Spektren

Zur Konstitutionssicherung des bicyclischen Ketons **9** und der Carbinole **10a** und **12** wurde auch die NMR-Spektroskopie herangezogen, von der schließlich auch Aussagen über die Struktur des Carbokations **11** erwartet wurden.

Das NMR-Spektrum des Ketons **9** in Deuteriochloroform zeigt ein weit aufgespaltenes Multiplett der Alkylprotonen zwischen 1,6 und 3,2 ppm und das Signal der Aromatenprotonen bei 7,2 ppm.

Beim Carbinol **10a** werden im Spektrum die Alkylprotonen im Bereich von 1,8 bis 2,7 ppm beobachtet. Das Hydroxylproton zeigt einen recht scharfen Peak bei 1,85 ppm, und das Signal der Aro-

matenprotonen weist neben dem scharfen Peak bei 7,05 ppm, der bei höherer Auflösung als ein Peak aus zwei dicht nebeneinander liegenden Einzelsignalen erkannt wird, ein bis zu 7,6 ppm ins tiefe Feld reichendes Multiplett auf.

Aus dem Umstand, daß die Signale der Alkylprotonen beim Übergang vom Keton zum Carbinol in einem schmaleren Resonanzabsorptionsbereich auftreten, kann vermutet werden, daß beim Carbinol eine der beiden denkbaren Konfigurationen des Bicyclus (exo oder endo) bevorzugt ist, während beim Keton ein dynamisches Gleichgewicht zwischen beiden vorliegt.

Der Phenylring am C-8 im Carbinol ist nicht äquivalent den Phenylringen in 3- und 4-Stellung.

Über die Stellung der OH-Gruppe im Carbinol relativ zur Doppelbindung können keine Aussagen gemacht werden.

Beim Carbinol 12, das an der 3-4-Doppelbindung hydriert ist, wird ein breites (1,8 bis 3,5 ppm) und unstrukturiertes Alkylprotonensignal beobachtet, wie es bei Cycloalkanen häufig ist. Es wird hier auf ein im Vergleich zur NMR-Zeitskala häufiges Umklappen des Cyclohexanringes zurückgeführt, bei dem axiale in äquatoriale Substituenten übergehen und umgekehrt.

Da die Energiebarriere zwischen den möglichen Konformationen durch die thermische Energie leicht überwunden wird, sollte bei höheren Temperaturen das „Umklappen“ häufiger sein und daher ein mittleres NMR-Signal beobachtet werden. Bei hinreichend tiefer Temperatur dagegen sollte das Umklappen im Vergleich zur Dauer des NMR-Experimentes selten sein und das Signal aufspalten in die Peaks der einzelnen Konformer.

Im nichtklassischen Carbokation 11a sollte der Bicyclus in der endo-Konformation fixiert sein, die Protonen der drei Phenylringe sollten dann nahezu äquivalent werden, die Protonen an C-2, C-5, C-7 und C-9 sollten fast die gleiche chemische Verschiebung ihres Resonanzsignals erfahren. Das NMR-Spektrum sollte also wesentlich einfacher werden.

Ein solches nichtklassisches Kation sollte auch bei tiefen Temperaturen (unter -110°C) ein unverändertes Spektrum zeigen.

Eine orientierende Messung des mit Antimonpentachlorid in Chloroform bei Raumtemperatur erzeugten Kations 11a zeigt bei hoher Auflösung das Hauptsignal der Aromatenprotonen als ungespaltenen Peak bei 6,8 ppm, was auf eine Symmetrierung der Phenylringe hindeutet. Jedoch war in die Lösung durch die hygroskopische LEWIS-Säure Antimonpentachlorid soviel Wasser gelangt, daß im Bereich der Alkylprotonen unidentifizierbare Signale auftraten (Hydrolyseprodukte des Antimonpentachlorids), die eine quantitative Zuordnung und damit eine Interpretation des Spektrums unmöglich machten.

Daher wurde die NMR-Tieftemperatur-Untersuchung der Kationen zurückgestellt und den Elektronenanregungsspektren die größere Aufmerksamkeit zugewandt.

4.4. Ultraviolett-Spektren

Um einen eindeutigen Vergleich mit den Werten von G.LEAL und R.PETTIT³² ziehen zu können, wurde zunächst versucht, die UV-Spektren der Kationen-wie diese Autoren-in 60% iger Schwefelsäure aufzunehmen. Wegen zu geringer Löslichkeit unserer Verbindungen in diesem Lösungsmittel ist keine UV-Absorption zu beobachten. In anderen Lösungsmitteln jedoch gelingt es, Spektren der Carbinole und nach Zugabe einer LEWIS-Säure (wie Bortrifluorid-Ätherat) der entsprechenden Carbokationen zu messen.

Tabelle 2 enthält die längstwelligen Absorptionsmaxima des Carbinols 10a und die UV-Maxima des Kations 11a in verschiedenen Lösungsmitteln.

Lösungsmittel	$\lambda_{\text{max.}} [\text{nm}]$	
	Carbinol	Kation
CHCl_3	258	262 (BF_3)
CH_3CN	253	259 (BF_3)
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	264	255 (BF_3)
i- C_8H_{18}	252	245 (AlCl_3)

Tabelle 2 : Wellenlängen der längstwelligen UV-Absorptionsmaxima des Stammcarbinols 10a und des Kations 11a

Abb. 16 zeigt die UV-Absorptionsspektren des Carbinols 10a, des Kations 11a und des hydrierten Carbinols 12.

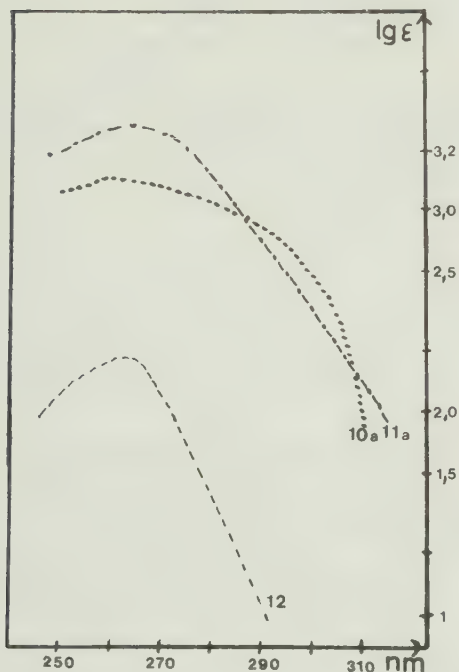


Abbildung 16 :
UV-Absorptionsspektrum
des Carbinols 10a, sei-
nes Kations 11a und des
hydrierten Carbinols 12
in Chloroform (bei 11a
mit Bortrifluorid)

Es war zunächst überraschend, daß beim Carbinol 10a keine deutliche der cis-Stilben-Struktur entsprechende Absorption bei 280 nm⁵⁶ festgestellt werden konnte. Erst beim Vergleich mit den entsprechenden Spektren des hydrierten Carbinols 12 läßt sich eine Schulter bei 280-290 nm erkennen, die der cis-Stilben-Struktur zugeordnet werden muß und im Spektrum des hydrierten Carbinols 12 fehlt. Die in der Tabelle 2 aufgeführten λ_{max} -Werte entsprechen der längstwelligen Absorption eines alkylsubstituier-ten Phenylringses.

Vergleicht man die Absorptionswerte der Kationen mit denen der Carbinole, so wird eine schwache bathochrome Verschiebung sichtbar (eine Ausnahme bildet der in Äthanol gemessene Wert; dort tritt eine Reaktion des Bortrifluorids mit dem Lösungsmittel

ein), die durch eine Wechselwirkung des Phenylringes in 8-Stellung mit dem positiven Zentrum hervorgerufen sein könnte. Daneben tritt auch eine deutliche Extinktionserhöhung bei der Kationenbildung auf (hyperchromer Effekt).

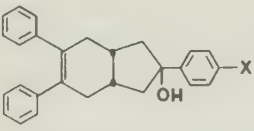
	Substituent -X	$\lambda_{\max.} [\text{nm}]$	
		Carbinol	Kation
	-H	258	262
	-CH ₃	262	264
	-OH	256	266
	-OCH ₃	270	265
	-N(CH ₃) ₂	286	263
	-C ₆ H ₅	256	283
	-Br	265	270

Tabelle 3 : UV-Absorptionsbanden der substituierten Bicyclononyl-Systeme in Chloroform (Kationen mit BF₃)

Wie die Tabelle 3 zeigt, führt die Substitution des Phenylringes am C-8-Atom des bicyclischen Systems beim Carbinol zu bathochromen und zu hypsochromen, beim Carbokation nur zu bathochromen Verschiebungen der ultravioletten Absorptionbande. Eine strenge Gesetzmäßigkeit ist nicht zu erkennen. Die nicht in die Tabelle aufgenommenen hyperchromen Effekte bei einigen substituierten Vertretern sind gering.

Der Vergleich der Ultraviolett-Absorptionsmaxima beim Übergang vom Carbinol zum Kation der substituierten bicyclischen System zeigt keine bemerkenswerte Verschiebung, so daß der Einfluß des Parasubstituenten am Phenylring des bicyclischen Systems nicht bedeutend sein kann. Es tritt nur eine leichte bathochrome Verschiebung ein, mit Ausnahme des p-Methoxy- und p-Dimethylamino-Systems. Bei diesen beiden Molekülen bewirkt die Protonisierung am Substituenten bei der Zugabe der LEWIS-Säure eine leichte bzw. deutlichere Hypsochromie. Die Wirkung des Substituenten wird blockiert.

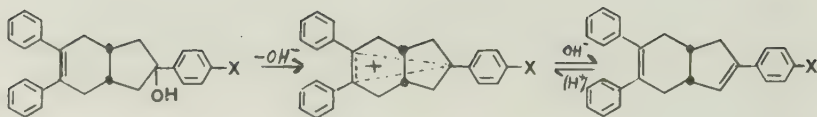
Bei Zusatz von Dortrifluorid-Ätherat zur Lösung der bicyclischen Carbinole **10a - 10h** verschwindet die der cis-Stilben-Anordnung entsprechende Schulter im UV-Spektrum (siehe auch Abb. 16). Das Spektrum des p-methoxy-substituierten Carbinols **10d** in Äthanol weist eine besonders gut ausgeprägte cis-Stilben-Schulter bei etwa 280 nm auf.

Beim Umsetzen des Methyl-Carbinols **10k** zum Kation **11k** verschwindet die Absorption im cis-Stilbenbereich nicht. Hier fehlt offenbar der das positive Zentrum stabilisierende Einfluß des Phenylringes in 8-Stellung, so daß keine Wechselwirkung mit der π -Bindung eintritt.

Aus den Ergebnissen wird deutlich, daß nur dann eine Wechselwirkung zwischen dem π -Elektronenpaar und dem kationischen Zentrum stattfindet, wenn sich am C-Atom 8 mindestens ein Phenylring befindet (Kationen **11a - 11h**).

4.5. Elektronenspektren des sichtbaren Bereiches

Die interessanteste Eigenschaft der in dieser Arbeit synthetisierten Triaryl-bicyclo[4.3.0]nonenyl-Carbinole ist ihre Fähigkeit, in polaren Lösungsmitteln wie Chloroform, Methylenchlorid und Acetonitril mit starken LEWIS-Säuren oder auch in Schwefelsäure tieffarbige und zum Teil auch fluoreszierende Lösungen zu bilden. In unpolaren Lösungsmitteln ist dieser Effekt wesentlich schwächer. Diesen Farblösungen liegen stabile Carbokationen zugrunde. Verdünnte Lösungen der Kationen in Chloroform sind außerordentlich beständig und zeigen auch nach mehrtägigem Stehen keine nennenswerten Extinktionsminderungen. Bei der vorsichtigen Hydrolyse der Farblösungen mit ein paar Tropfen Wasser oder verdünnter Kalilauge verschwindet diese Farbe vollständig. Es werden jedoch nicht wie in Analogie zu den Triphenylmethanfarbstoffen die Carbinole zurückerhalten. Die Kationen gehen vielmehr unter Abspaltung eines β -ständigen Protons in die Bicyclononadiene über, die ihrerseits wieder mit LEWIS-Säuren zu den Farbkationen reagieren.



Damit scheint sichergestellt, daß die Entstehung der Farblösungen nicht auf undefinierte Zersetzungsreaktionen zurückzuführen ist. Ähnliche Hydrolysevorgänge an Carbokationen sind allgemein bekannt; sie werden auch von G.LEAL und R.PETTIT³² für das bicyclische Nonenylsystem beschrieben.

Die MARKOWNIKOW-Anlagerung eines Protons an die Doppelbindung unter Bildung eines Carbokations ist von V.GOLD⁵⁷ für aromatisch substituierte Äthylene erwähnt. Auch D.RAHN^{29, 30} sowie G.LEAL und R.PETTIT³² beschreiben analoge Reaktionen für die von ihnen untersuchten Ringsysteme.

Die Absorptionswerte der verschiedenen substituierten Bicyclogenonnyl-Kationen sind in der nachfolgenden Tabelle 4 zusammengefaßt.

Substituent -X	Bezeichnung	$\lambda_{\max} [\text{nm}]$	$\epsilon \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{mMol}} \right]$	$\lg \epsilon$
-H	11 a	511	$9,5 \cdot 10^3$	3,98
-CH ₃	11 b	513	$18,7 \cdot 10^3$	4,27
-OH	11 c	528	$6,9 \cdot 10^3$	3,84
-OCH ₃	11 d	533	$7,9 \cdot 10^3$	3,90
-N(CH ₃) ₂	11 e	563	$5,7 \cdot 10^3$	3,75
-N(C ₆ H ₅) ₂	11 f	623	$3,4 \cdot 10^3$	3,54
-C ₆ H ₅	11 g	543	$16,0 \cdot 10^3$	4,20
-Br	11 h	518	$9,4 \cdot 10^3$	3,97

Tabelle 4 : Absorptionsmaxima und molare Extinktionskoeffizienten der Kationen gemessen in Chloroform mit Bortrifluorid

Die Kationen 11e und 11f sind in der Reagenzlösung stark protoniert. Das längstwellige Absorptionsmaximum kann erst nach der Zugabe von einer Spur Wasser in die Meßküvette gemessen werden.

Die Absorptionsspektren dieser Kationen zeigt Abb. 17.

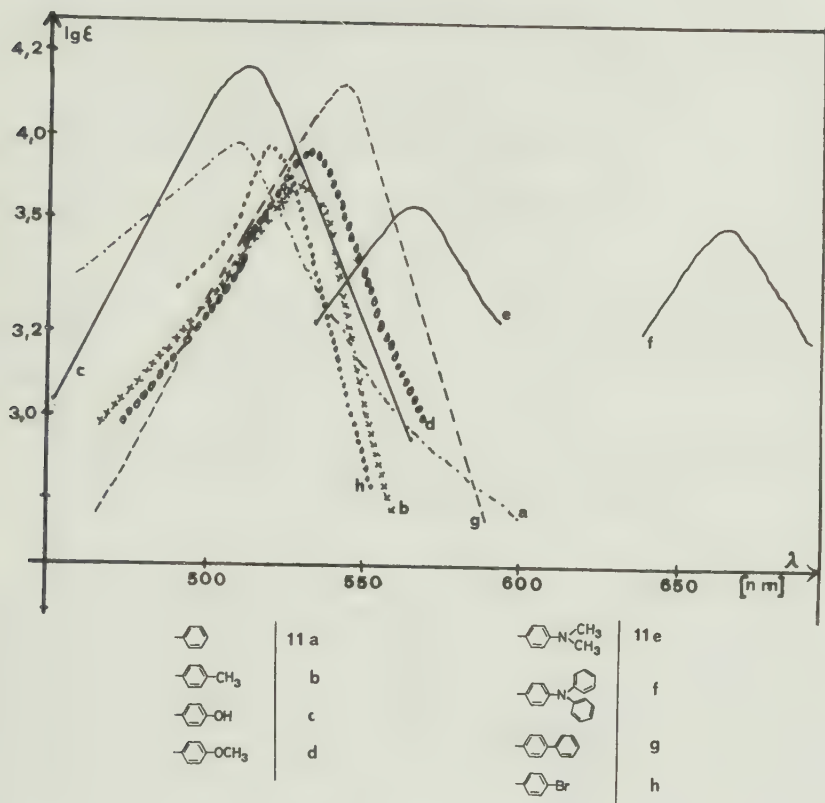


Abb. 17: Elektronenspektren der Kationen 11a - 11h

G.LEAL und R.PETTIT³² geben für das Spektrum ihres unsubstituierten Kations (Abb.4d) $\lambda_{\max}$ -Werte von 386nm ($\epsilon \approx 1,3 \cdot 10^4 \text{ cm}^2/\text{mMol}$, $\lg \epsilon = 4,11$) und 427nm ($\epsilon \approx 1,9 \cdot 10^4 \text{ cm}^2/\text{mMol}$, $\lg \epsilon = 4,28$) an. Die molaren Extinktionswerte liegen also in der gleichen Größenordnung wie bei den vorliegenden Kationen, die Absorptionsmaxima allerdings bei kürzeren Wellenlängen.

Zur Untersuchung eines Lösungsmiteleinflusses auf die Spektren wurde das unsubstituierte Triphenyl-bicyclo[4.3.0]nonenyl-Kation **11a** auch in Schwefelsäure, Acetonitril, Methylenchlorid, Äthanol und Benzol vermessen.

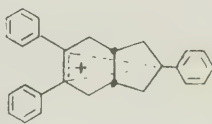
	Lösungsmittel	LEWIS-Säure	$\lambda_{\max}$ [nm]
	H ₂ SO ₄ (konz)	---	475
	H ₂ SO ₄ (60%)	---	505
	CHCl ₃	BF ₃	511
	CH ₂ Cl ₂	BF ₃	506
	CH ₃ CN	BF ₃	495
	C ₆ H ₆	BF ₃	509
	C ₂ H ₅ OH	BF ₃	---

Tabelle 5 : Lösungsmittelabhängigkeit der $\lambda_{\max}$ -Werte für das unsubstituierte Kation **11a** .

Die reinen Lösungsmittelleffekte sind gering.

Außerdem wurden Einflüsse verschiedener LEWIS-Säuren auf die Absorptionsmaxima der damit gebildeten Carbokationen **11a** untersucht.

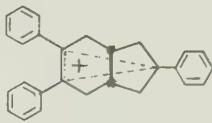
	LEWIS-Säure	Lösungsmittel	$\lambda_{\max}$ [nm]	lg ϵ
	BF ₃	CHCl ₃	511	3,98
	AlCl ₃	CHCl ₃	516	4,10
	SbCl ₅	CHCl ₃	520	4,37
	SbF ₅	FSO ₃ H	465	4,10

Tabelle 6 : Einfluß der LEWIS-Säure auf das Absorptionsmaximum des Kations **11a**

Danach bewirken stärkere LEWIS-Säuren eine zunehmende Verschiebung des Absorptionsmaximums zu längeren Wellen und eine Erhöhung der Extinktion. Der Wert für die Mischung Antimonpentafluorid/Fluorsulfonsäure läßt sich nicht mit den anderen verglei-

jedoch praktisch farblos, lediglich **11k** ergibt bei hohen Konzentrationen (10^{-1} Mol/l) eine schwache Gelbfärbung. Hier sind Nebenreaktionen nicht auszuschließen.

Es zeigt sich also, daß bei der Umsetzung der Triphenylbicyclononenole mit einer LEWIS-Säure ein System entsteht, welches eine deutlich geringere Elektronenanregungsenergie benötigt. In diesem Falle müssen die Atomorbitale der Kohlenstoffatome 3,4 und 8 miteinander in Wechselwirkung treten.^{58, 59}

5. Deutung der spektroskopischen Befunde

5.1. Auswertung und Deutung der Messungen

Die in Kapitel 4 beschriebenen spektroskopischen Untersuchungen der synthetisierten Bicyclo [4.3.0] nonenyl-Systeme lassen bedeutende Rückschlüsse auf die Struktur der Kationen zu. Es ist sichergestellt, daß eine Wechselwirkung des positiven Zentrums am C-8-Atom mit dem Stilben- π -Elektronensystem eintritt, d.h. daß kein Kation mit einer isolierten positiven Ladung am C-8-Atom vorliegen kann. Im einzelnen können folgende Sachverhalte festgestellt werden:

1. Bei der Herstellung der Kationen aus den Carbinolen verschwindet im UV-Spektrum die typische cis-Stilben-Absorptionsbande. Wie zusätzlich gezeigt werden konnte, bleibt diese Bande beim Behandeln von reinem cis-Stilben mit LEWIS-Säuren im Spektrum erhalten.
2. Das hydrierte Carbinol **12**, bei dem die cis-Stilben-Gruppierung fehlt, liefert mit LEWIS-Säuren keine farbigen Lösungen.
3. Der Vergleich der Absorptionsmaxima im sichtbaren Spektrum mit den Daten von G.LEAL und R.PETTIT³² für das an der Doppelbindung im Sechsring nicht mit zwei Phenylringen substituierte Kation (Abb.4d) zeigt, daß diese zusätzlichen Phenylkerne einen starken Stabilisierungseffekt bewirken. Das Absorptionsmaximum wird um etwa 70 nm in den langwelligen Bereich verschoben.
4. Den wesentlichen Beitrag zur Stabilisierung des vorliegenden Carbokationen-Systems leistet allerdings der Phenylring am C-8-Atom (Benzylresonanz⁶⁰). Carbinole ohne diesen Phenylkern zeigen beim Behandeln mit LEWIS-Säuren keine Absorption im sichtbaren Spektralbereich.

G.LEAL und R.PETTIT ziehen aus der Betrachtung von Molekülmodellen den Schluß, daß eine Überlappung des p_z -Orbitals am C-8-Atom mit dem π -Molekülorbital der 3,4-Doppelbindung möglich ist. Durch die zusätzlich eingeführten Phenylringe in der 3- und 4-Stellung dürfte sich keine wesentliche Änderung der Molekülgeometrie des Bicyclogrundkörpers ergeben. Es wurden eigene Untersuchungen an Dreiding-, Framework- und Kalotten-

modellen durchgeführt, Abb. 18 zeigt die möglichen Konformationen des Bicyclo[4.3.0]nonenyl-Grundkörpers, gezeichnet nach entsprechenden Molekülmodellen.

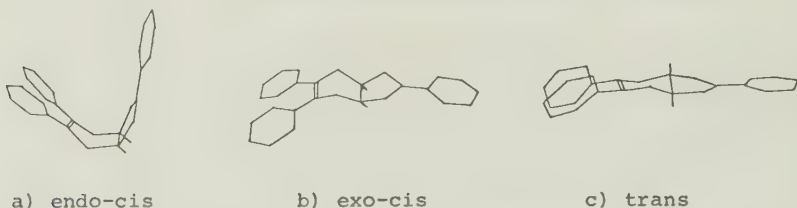


Abbildung 18 : endo-cis-, exo-cis- und trans-Triphenyl-bicyclononenyl-System

Danach liegen die Überlappungszentren relativ weit auseinander. Bei der endo-cis-Form haben die Kohlenstoffatome C-3 und C-4 etwa den doppelten Abstand einer C-C-Einfachbindung vom C-8, eine Wechselwirkung könnte also noch möglich sein.

Bei der trans-Form des Bicyclononenyls ist der Abstand zwischen C-8 und C-3 bzw. C-4 etwa dreimal so groß wie der einer C-C-Bindung. Bei einem derart großen Abstand der Reaktionszentren ist eine Wechselwirkung offenbar unmöglich.

G.LEAL und R.PETTIT haben diese Substanz hergestellt und am Kation keine Absorption im sichtbaren Spektralbereich festgestellt.

Die exo-cis-Form, für die der betreffende Abstand gleichfalls zu groß ist, dürfte im Gleichgewicht mit ihrem Konformeren stehen, wobei unter den Meßbedingungen (Raumtemperatur, Kationenbildung bei Zusatz von LEWIS-Säuren) das endo-Konformere wegen des Energiegewinns durch Wechselwirkung der p-Orbitale begünstigt ist.

Bei dem schon erwähnten Norbornenyl-7-tosylat von P.D.BARTLETT¹⁷ (siehe Einleitung) beträgt der betreffende Abstand das 1,5-fache des C-C-Wertes. Auch bei diesem System postuliert P.D.BARTLETT eine Überlappungsmöglichkeit der drei p-Orbitale im Molekül zur Zweielektronen-Dreizentren-Bindung. Die folgende Tabelle gibt die am Modell abgeschätzten Atomabstände zwischen den Überlappungszentren an:

C-C-Doppelbindung	: 1,34 Å	
C-C-Einfachbindung	: 1,54 Å	
Norbornenyl-System	: 2,3 Å	
endo-cis-Bicyclo[4.3.0]nonenyl-System	: 3,2 Å	
exo-cis-Bicyclo[4.3.0]nonenyl-System	: 4,5 Å	
trans-Bicyclo[4.3.0]nonenyl-System	: 4,6 Å	

Tabelle 7 : Kohlenstoffatom-Abstände

Da wir bei den aus den Bicyclononenenylen erhältlichen Kationen die oben geschilderten Beobachtungen im Elektronenspektrum machten, müssen wir auf eine Wechselwirkung zwischen den π -Elektronen der cis-Stilbendoppelbindung und dem leeren p_z -Orbital am C-8-Atom schließen. Die ist nur möglich, wenn das Molekül in der endo-cis-Form vorliegt.

5.2. Substituenteneinflüsse und HAMMETT-Beziehung

Substituenten an einem Molekül können seine Reaktivität, die sich in der Freien Reaktionsenthalpie ΔG ausdrückt, beeinflussen. Dies geschieht über die Änderung der Elektronendichte-Verteilung im Molekül, die sich auch am Reaktionszentrum auswirkt, und wird beschrieben durch die HAMMETT-Beziehung

$$\Delta G = \rho \cdot \sigma$$

Dabei ist ρ eine reaktionsspezifische und σ eine substituentenspezifische Größe. Es existieren verschiedene experimentell ermittelte Sätze von σ -Konstanten. Sie unterscheiden sich darin, ob das Reaktionszentrum vom Substituenten durch aromatische oder durch aliphatische Molekülteile getrennt ist, ob der Substituent am Aromaten p- oder m-ständig ist und ob er mehr induktive oder mesomere Effekte ausübt. Trotz ihres empirischen Charakters ist die HAMMETT-Beziehung ein nützliches Hilfsmittel für das Abschätzen der Beeinflussbarkeit einer Reaktion durch

Substituenten am reagierenden Molekül.

Die HAMMETT-Beziehung läßt sich dann anwenden, wenn sich die Elektronendichte-Verteilung im Molekül ändert, also nicht nur bei einer chemischen Reaktion sondern auch bei einer Elektronenanregung.

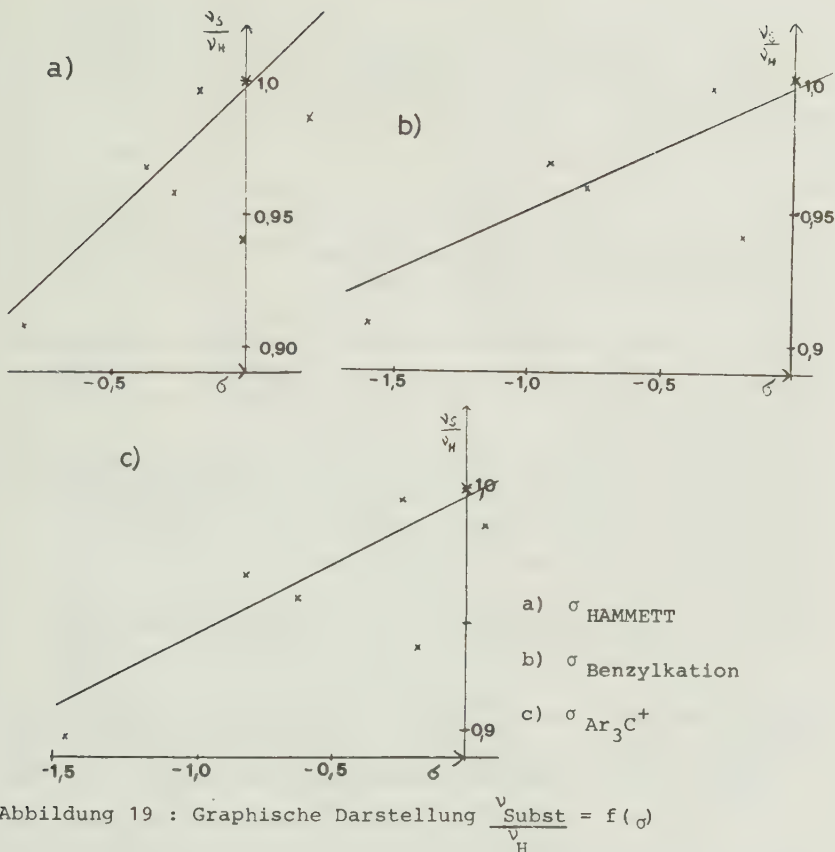
Da in unserem Fall die Substitution des Phenylringes am C-8-Atom des Bicyclus eine deutliche Verschiebung der längstwelligen Absorptionsmaxima bewirkt, lag es nahe, eine Korrelation zu den HAMMETT'schen σ -Konstanten heranzuziehen. Der Einfluß der Substituenten läßt sich erklären durch ihre Wirkung auf die Elektrophilie des C-Atoms 8, die für die Überlappung mit den π -Elektronen der Doppelbindung im Sinne eines nichtklassischen Kations entscheidend ist.

Es standen mehrere Sätze von σ -Konstanten zur Auswahl⁶¹⁻⁶⁵, die in folgender Tabelle zusammengestellt sind:

Substituent	λ_{max} nm	$\frac{\nu_{\text{Subst}}}{\nu_{\text{H}}}$	$\sigma_{\text{HAMMETT}}^{61}$	$\sigma_{\text{Benzylkation}}^{+62}$	$\sigma_{\text{Ar}_3\text{C}^+}^{+63,64}$
-H	511	1,000	0	0	0
-CH ₃	513	0,996	-0,17	-0,31	-0,24
-Br	518	0,986	+0,232	+0,15	+0,07
-OH	528	0,968	-0,37	-0,92	-0,82
-OCH ₃	533	0,959	-0,268	-0,78	-0,64
-C ₆ H ₅	543	0,941	-0,01	-0,18	-0,18(-0,12)
-N(CH ₃) ₂	563	0,908	-0,83	-1,7	-1,49
-N(C ₆ H ₅) ₂	663	---	-0,30 ⁶⁵	---	---

Tabelle 8 : Verwendete σ -Werte

Die Abbildung 19 zeigt die Abhängigkeit der gemessenen Wellenzahlen, bezogen auf die des unsubstituierten Grundkörpers, von diesen σ -Konstanten.



Wie die Abbildungen zeigen, läßt sich eine quantitative Abschätzung des Substituenteneinflusses auf die Wellenzahlen (ν) der untersuchten Carbokationen aus den ursprünglichen HAMMETT'schen σ -Konstanten, die für die Dissoziation der substituierten Benzoesäure bestimmt wurden, nicht gut herleiten. Bei Vernachlässigung der Werte für den Phenylsubstituenten (für den widersprüchliche σ -Werte wiedergegeben werden) und für den weit abweichenden Wert des Diphenylamino-Substituenten ergeben sich bei den drei verwendeten Sätzen von σ -Konstanten die folgenden Werte für die „reaktionsspezifische“ Konstante ρ (berechnet nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate), die zusammen mit ihren Korrelationsfaktoren unten wiedergegeben sind:

	ρ	Korrelationsfaktor k
1) $\sigma_{\text{nach HAMMETT}}$	$0,084 \pm 0,02$	0,8839
2) $\sigma_{\text{Benzylkation}}$	$0,046 \pm 0,01$	0,9357
3) $\sigma_{\text{Ar}_3\text{C}^+}$	$0,0536 \pm 0,017$	0,9666

Aus den Korrelationsfaktoren wird deutlich, daß die Linearität um so eher erfüllt ist, je ähnlicher das für die Parameter zugrunde liegende System unserem Carbokation-System ist.⁺

Aus dem positiven Vorzeichen von ρ kann man erkennen, daß durch Elektronendonatoren am Molekül eine Verringerung der Anregungsenergie bewirkt wird.

Während bei der Dissoziation substituierter Benzoesäuren ein ρ -Wert von 1,0 erhalten wird, zeigt unser weitaus geringerer Betrag, daß die beobachtete Elektronenanregung nicht empfindlich auf Substituenteneinflüsse reagiert.

5.3. Vergleich der spektroskopischen Daten mit denen anderer stabilisierter Kationen

Da in dieser Arbeit eine Reihe von substituierten Carbinolen hergestellt wurde, liegt es nahe, die spektroskopischen Daten der daraus zugänglichen Kationen mit denen anderer stabilisierter kationischer Systeme zu vergleichen.

Wir fanden einen deutlichen Substituenteneinfluß bei den längstwelligsten Absorptionsmaxima der Elektronenanregungsspektren (vgl. Abschnitt 5.2.). Daher sollen im folgenden Vergleiche mit den $\lambda_{\text{max.}}$ -Werten der in der Einleitung erwähnten Triphenylmethyl-, Triphenylcyclopropenyl- und 1,3,5-Triphenyl-bicyclo[3.1.0]hexyl-Systeme durchgeführt werden. Tabelle 9 stellt die $\lambda_{\text{max.}}$ -Werte zusammen, in Abb. 20 sind diese jeweils gegen die $\lambda_{\text{max.}}$ -Werte der substituierten Triphenyl-bicyclo[4.3.0]nonenyl-Kationen aufgetragen.

⁺ Als Einwand gegen eine zu weit gehende Anpassung der σ -Konstantensätze muß hier angeführt werden, daß nach einer jeweils optimalen Abstimmung der σ -Parameter auf die Problemstellung die ermittelten ρ -Werte nicht mehr allgemein vergleichbar sind.

-X				
-H	511	460	431	320
-CH ₃	513	502	450	327
-OH	528	---	---	341
-OCH ₃	533	518	476	342
-N(CH ₃) ₂	563	509	490	404
-N(C ₆ H ₅) ₂	663	---	521	---
-C ₆ H ₅	543	527	475	---
-Br	518	---	---	315

Tabelle 9 : $\lambda_{\max}$ -Werte der verschiedenen Systeme

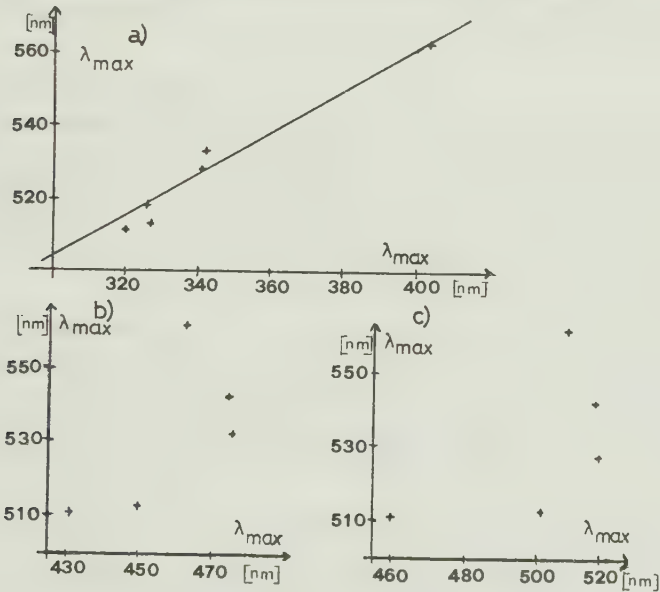


Abbildung 20 : Abhängigkeit der längstwelligen Absorptionsmaxima substituierter Bicyclononyl-Kationen von denen substituierter a) Triphenyl-cyclopropenylium-Kationen, b) Triphenyl-methyl-Kationen und c) Triphenyl-cyclohexyl-Kationen

Die Absolutwerte für die Absorptionsmaxima sind nur bedingt vergleichbar, da sie Lösungsmittelabhängig sind. Da jede Kationenreihe aber unter gleichen Bedingungen vermessen wurde, sind die relativen Wellenlängenverschiebungen durch die Substituenten korrelierbar.

Es zeigt sich, daß gleiche Substituenten die längstwelligsten Absorptionsmaxima bei allen Systemen in die gleiche Richtung verschieben. Aus der Abb. 20a ergibt sich sogar eine lineare Abhängigkeit. Daraus kann vermutet werden, daß die Stabilisierung des Cyclopropenyl-Systems mit der des Bicyclononenyl-Systems vergleichbar ist.

Diese Stabilisierung ergibt sich beim Triphenyl-cyclopropenyl-Kation aus der Delokalisierung von zwei π -Elektronen über drei sp^2 -Zentren, wobei ein aromatisches System entsteht. Eine ähnliche Wechselwirkung liegt auch der Annahme eines nichtklassischen Carbokations für unser System zugrunde.

Um die Ähnlichkeit der beiden Systeme zu überprüfen, wurde auch für die substituierten Triphenyl-cyclopropenyl-Kationen eine graphische Darstellung der Wellenzahlen der längstwelligsten Absorptionsmaxima, bezogen auf die unsubstituierte Verbindung, in Abhängigkeit von den HAMMETT-Parametern $\sigma_{Ar_3C^+}$ durchgeführt und die HAMMETT-Konstante berechnet. Die zugrundeliegenden Werte gibt Tabelle 10 wieder.

Substituent	-H	-CH ₃	-OH	-OCH ₃	-Br	-N(CH ₃) ₂
Wellenlänge [nm]	320	327	341	342	315	404
$\frac{\nu_{Subst}}{\nu_H}$	1,0000	0,9768	0,9384	0,9357	1,0159	0,7921
$\sigma_{Ar_3C^+}$	0	-0,24	-0,82	-0,64	+0,07	-1,49

Tabelle 10 : HAMMETT-Beziehung beim Triphenyl-cyclopropenyl-Kation

Die Werte für die reaktionsspezifischen Faktoren (ρ) der HAMMETT-schen Beziehung zeigen aber die Unterschiede der beiden Systeme:

Bicyclononenyl-System: $\rho = 0,0536 \pm 0,017$

Cyclopropenyl-System: $\rho = 0,14 \pm 0,02$

Die Beeinflussung des längstwelligsten Absorptionsmaximums durch die Substituenten ist beim Cyclopropenylium-Kation deutlich größer. Das ist verständlich durch den geringeren Abstand der p-Orbitale und der damit besseren Überlappungsmöglichkeit und deren Anordnung senkrecht auf der Dreiring-Ebene. Beim Carbinol der untersuchten Bicyclononenyle ist der Abstand zwischen den Reaktionszentren mehr als doppelt so groß (Abschnitt 5.1.). Er könnte sich allerdings bei der Kationenbildung deutlich verringern. Eine Anordnung der p-Orbitale für eine optimale Überlappung wie im Cyclopropenylium-Kation ist beim Bicyclononenyl-System nicht möglich (siehe Modellbetrachtung Abschnitt 5.1.). Eine Überlappung der drei p-Orbitale des C-3-, C-4- und C-8-Atoms zu einer Zweielektronen-Dreizentrenbindung ist jedoch möglich und wahrscheinlich. Dies steht mit den spektroskopischen Ergebnissen und dem Vergleich mit dem unsubstituierten Bicyclononenyl-System von R.PETTIT³² in Übereinstimmung.

5.4. HMO-Berechnungen

In der HMO-Rechnung wird das π - und das σ -Elektronensystem getrennt. Da bei den hier betrachteten Beispielen keine σ -Elektronenanregungen stattfinden, können diese Elektronen für die HMO-Betrachtung außer Acht gelassen werden. Für die Energie ϵ eines jeden π -Orbitals J gilt folgende Beziehung:

$$\epsilon_J = \alpha + x_J \cdot \beta$$

Das Coulombintegral α entspricht der Energie eines Elektrons in dem betreffenden Atomorbital des Molekülgerüsts. Das Produkt $x_J \cdot \beta$ stellt die Wechselwirkungsenergie bei der Delokalisierung des Elektrons über benachbarte Atomorbitale dar. x_J ist der Eigenwertkoeffizient des Resonanzintegrals β .

Die Einführung eines Heteroatoms X an Stelle eines Kohlenstoff-

⁺Die HMO-Rechnungen wurden von Herrn Prof. Dr. W. Broser auf der Rechenanlage CDC Typ 6000 der Zentraleinrichtung Datenverarbeitung der FU Berlin durchgeführt nach einem von E.HEILBRONNER und H. BOCK⁶⁶ angegebenen Rechenprogramm.

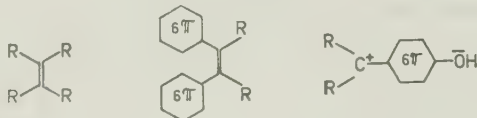
atoms in das zugrundeliegende Molekül kann mit einem Heteroatomparameter berücksichtigt werden. Das Coulombintegral ändert sich dann wie folgt:

$$\alpha_X = \alpha_C + h_X \cdot \beta_{CC}$$

und das Resonanzintegral β_{CC} ändert sich in

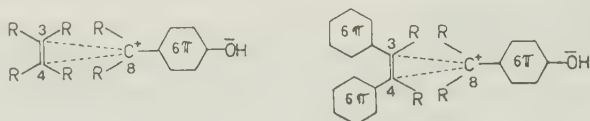
$$\beta_{CX} = k_{CX} \cdot \beta_{CC}$$

Für die Rechnungen werden als Modellsubstanzen folgende Systeme verwendet:



alkyliertes Äthylen, Stilben und p-Hydroxybenzyl-Kation.

Diese Grundsysteme wurden dann in weiteren Rechnungen zu den nichtklassischen Carbokationensystemen kombiniert:



Dabei wird für die „Bindung“ 3/4 - 8 ein Resonanzintegral von 0,05 β , für die C-O-Bindung nach A.STREITWIESER jr.⁶⁶ ein Wert von 0,8 β ($k_{CO} = 0,8$) und für alle anderen C-C-Bindungen ein Rechenwert für das Resonanzintegral von 1,0 β für die Berechnungen verwendet. A.STREITWIESER jr. gibt für die aromatische C-C-Bindung 1,0 β , für die Einfachbindung zwischen olefinischen Doppelbindungen (z.B. 2,3-Bindung im 1,3-Butadien) 0,9 β und für die reine C=C-Doppelbindung im Äthylen 1,1 β an.

Die HMO-Rechnungen für die oben abgebildeten alkylierten Systeme berücksichtigen allerdings nicht die Verbrückung der Alkylgruppen, die in unserem reellen Fall die für die Rechnungen vorausgesetzte koplanare Anordnung der π -Systeme verhindert.

Für die möglichen $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge sind die $\Delta\epsilon$ -Werte in folgender Tabelle zusammengefaßt:

System	Zahl der Atomzentren	Beteiligte π -Elektronen	Elektronen- übergang	$\Delta\epsilon$
Äthylen	$Z = 2$	$Z = 2$	$\epsilon_2' \rightarrow \epsilon_1'$	-2,000 β
Stilben	$Z = 14$	$Z = 14$	$\epsilon_8'' \rightarrow \epsilon_7''$	-1,008 β
p-Hydroxy- Benzylkation	$Z = 8$	$Z = 8$	$\epsilon_5 \rightarrow \epsilon_4$	-1,044 β
Kombination Äthylen/ p-Hydroxy- Benzylkation	$Z = 10$	$Z = 10$	$\epsilon_2' \rightarrow \epsilon_1'$	-1,992 β
			$\epsilon_5 \rightarrow \epsilon_4$	-1,047 β
			$\epsilon_5 \rightarrow \epsilon_1'$	-1,039 β
Kombination Stilben/ p-Hydroxy- Benzylkation	$Z = 22$	$Z = 22$	$\epsilon_8'' \rightarrow \epsilon_7''$	-1,010 β
			$\epsilon_5 \rightarrow \epsilon_4$	-1,047 β
			$\epsilon_5 \rightarrow \epsilon_7''$	-0,552 β
ϵ : MO des p-Hydroxybenzylkations				
ϵ' : MO des Äthylens				
ϵ'' : MO des Stilbens				

Tabelle 11 : Ergebnis der HMO-Berechnung

Die Niveau-Schemata der HMO-Eigenwerte x_j und die durch die Kombination entstandenen neuen Energieniveaus zeigt die Abb. 21.

Zwar ist durch die Kombination der MO-Systeme der Komponenten Äthylen + p-Hydroxybenzylkation und Stilben + p-Hydroxybenzylkation im Sinne eines nichtklassischen Kations keine oder nur eine sehr geringe Absenkung der MO-Energie gegenüber den getrennt betrachteten Systemen gegeben, jedoch wird durch diese Kombination ein $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang mit geringerer Anregungsenergie ermöglicht. Sie beträgt beim Äthylen/p-Hydroxybenzylkation-System -1,047 β , beim Stilben/p-Hydroxybenzylkation-System dagegen nur -0,552 β . Damit ist sie nur beim letzteren von der Anregungsenergie bei einer Kombination der Einzelkomponenten ohne Wechselwirkung zu unterscheiden (Abb. 21).

Eine Übertragung der Ergebnisse der HMO-Rechnung von diesen Modellsystemen auf das Bicyclononenyl-Kation sollte zum gleichen Schluß führen. Es wird deutlich, daß erst durch die Phe-

nylierung in 3- und 4-Position des Bicyclus der experimentelle Beweis für das Vorliegen eines nichtklassischen Kations aus spektralen Befunden möglich sein sollte.

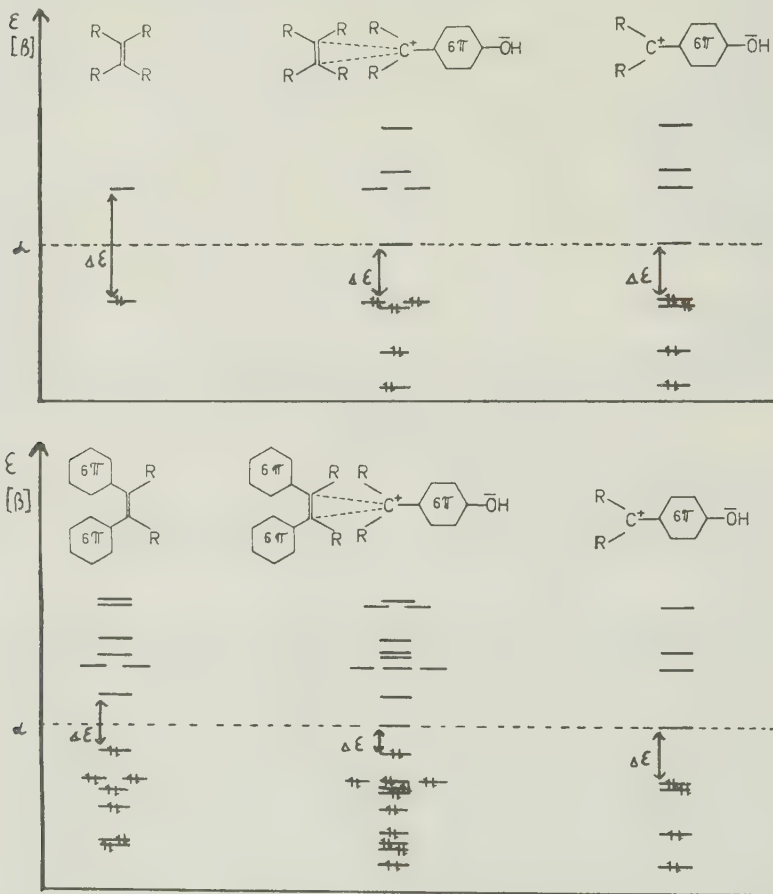


Abb. 21: HMO-Schemata

Die Erwartung der HMO-Rechnung steht also voll im Einklang mit den spektroskopischen Ergebnissen und den Betrachtungen am Molekülmodell.

6. Experimenteller Teil

6.1. Messungen zur Konstitutionssicherung

Die Infrarot-Spektren wurden mit einem wellenlängenlinearen LEITZ-Spektrometer und mit einem wellenzahllinearen PERKIN ELMER 257 Gerät aufgenommen. Es wurden KBr-Preßlinge verwendet, mit Ausnahme des Chloroform-Spektrums des Ketons 9, Abb. 10.

Die Elektronenspektren sind im ultravioletten Bereich mit dem wellenlängenlinearen BECKMANN DK 2A und im sichtbaren Bereich mit einem wellenzahllinearen BECKMANN DK 2 Gerät aufgenommen.

Die Massenspektren hat ein VARIAN M 66 bzw. ein VARIAN MAT 111 (Gnom) Spektrometer aufgezeichnet.

Die ^1H -NMR-Spektren sind zum Teil von einem VARIAN A 60 und von einem VARIAN HX 100, das FOURIER-Transform-Spektrum von einem VARIAN CFT 200 mit 400 Durchgängen aufgezeichnet worden.

Die Fluoreszenz-Wellenlängenmessungen sind mit einem BECKMANN 1061 Gerät mit Xenon-Lampe ausgeführt worden.

Die Schmelzpunkte sind mit einem BÜCHI-Gerät (nach Dr. TOTOLI) bestimmt und unkorrigiert.

Die Elementaranalysen sind im Mikrolabor des Institutes ausgeführt worden.

6.2. Herstellung der Substanzen

Die Bezifferung der Verbindungen erfolgt nach dem Reaktionsschema Abb. 6 und dem Substanzenschlüssel Tab. 1.

6.2.1. Synthese der Ausgangsverbindungen 1 bis 9 sowie der Verbindungen 14 und 15

2,3-Diphenyl-2,3-dihydroxybutan 1

Aus 15 g (0,6 Mol) Magnesium und 58 g (0,6 Mol) Methyljodid wird in absolutem Äther Methylmagnesiumjodid bereitet. In diese GRIGNARD-Lösung wird durch den siedenden Äther aus einem Extraktor die schwerlösliche Carbonylkomponente Benzil (52,5 g = 0,25 Mol) extrahiert und dabei sofort umgesetzt.

Nach dem Extrahieren wird noch eine Stunde gekocht, anschließend läßt man die ganze Reaktionsmischung unter Rühren auf gestoßenes Eis fließen. Das Ganze wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und das Reaktionsprodukt mit Äther ausgeschüttelt. Der mit Magnesiumsulfat getrocknete Extrakt wird vom Äther befreit, und der zurückbleibende Sirup mit kaltem Petroläther verrührt bis die Masse langsam kristallin wird. Zum Schluß wird aus Petroläther umkristallisiert.

Schmp: 117 °C Ausbeute: 50 g (83 % der Theorie)

2,3-Diphenyl-1,3-butadien 2

2,3-Diphenyl-2,3-dihydroxybutan wird durch dreistündiges Erhitzen mit der dreifachen molaren Menge Essigsäureanhydrid auf 180 - 200 °C zum Butadien dehydratisiert. Nach dem Ende der Reaktion wird die Mischung mit Wasser verdünnt, mit Natriumcarbonat neutralisiert und einer Wasserdampfdestillation unterzogen. Die erhaltenen farblosen Prismen werden aus Äthanol umkristallisiert. Das Butadien muß sofort weiterverarbeitet werden, da es sonst, besonders bei Lichteinfluß, unter Braunfärbung zu einer harzigen Masse polymerisiert.

Schmp: 49 °C Ausbeute : 68 %

Schmp. Lit: ⁶⁷50 - 51 °C

4,5-Diphenyl-1,2,3,6-tetrahydrophthalsäureanhydrid 3

Die Diensynthese erfolgt ausgehend von äquimolaren Mengen 2,3-Diphenylbutadien (MG 206) und Maleinsäureanhydrid (MG 98), durch zweistündiges Kochen in Benzol am Rückfluß. Das nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels zurückbleibende ölige Produkt erstarrt nach einiger Zeit beim Anreiben fast vollständig. Aus Essigsäureäthylester umkristallisiert bildet das Diphenyltetrahydrophthalsäureanhydrid abgeschrägte Prismen.

Schmp: 163 °C

Ausbeute: 90 % der Theorie

Schmp. Lit: ⁶⁸ 164,5 °C

cis-1,2-Diphenyl-4,5-bis-(hydroxymethyl)-1-cyclohexen 4

Zu 17 g (0,45 Mol) Lithiumaluminiumhydrid in sorgfältig getrocknetem Äther werden unter Feuchtigkeitsausschluß durch kontinuierliche Extraktion allmählich 76 g (0,25 Mol) Anhydrid 3 hinzugesetzt. Entsprechend der Siedeintensität und der Korngröße des Anhydrids dauert die Extraktion 5-7 Stunden. Zur Vervollständigung der reduktiven Ringspaltung wird noch ein paar Stunden weiter erhitzt und gerührt. Überschüssiges Lithiumaluminiumhydrid wird anschließend tropfenweise mit Wasser zersetzt (heftige Reaktion !). Die Zersetzung des ganzen Reaktionsgemisches erfolgt danach mit 2n Salzsäure, damit die Hauptmenge des Aluminiumhydroxids gar nicht erst ausfällt. Nach dem Absaugen und Trocknen an der Luft muß das weiße pulvrige Produkt mit Äther, am besten aus einer Hülse, extrahiert werden, wobei die letzten Spuren des Aluminiumhydroxids zurückbleiben. Der Äther wird anschließend wieder abgezogen. Umkristallisiert wird aus Toluol, aus dem das Diol als weiße kristalline Substanz erhalten wird, nur die großen tafeligen Kristalle zeigen eine schwache gelbe Färbung.

Schmp: 130 °C

Ausbeute: 51,5 g (70 % d.Th.)

C₂₀H₂₂O₂ (294,38)

Ber. C 81,60 H 7,53

Gef. C 81,50 H 7,57

cis-1,2-Diphenyl-4,5-bis-(mesyl-oxymethyl)-1-cyclohexen 5

60 g (0,2 Mol) des Diols 4 werden mit 70 g = 47 ml (0,6 Mol) frisch destilliertem Methansulfochlorid in ca. 300 ml absolutem Pyridin umgesetzt. Das Pyridin stellt für die Ausgangsverbindung ein sehr gutes Lösungsmittel dar und vermag den entstandenen Chlorwasserstoff als Hydrochlorid zu binden. Die Reaktionstemperatur soll am besten -10°C betragen, darunter ist die Reaktionsgeschwindigkeit zu klein, und bei höherer Temperatur tritt merkliche Zersetzung des gebildeten Mesylesters ein, die Lösung färbt sich dann braun. Am besten läßt sich der Reaktionskolben in einem großen Dewar-Gefäß mit Methanol und zerkleinertem Trockeneis kühlen. Das Methansulfochlorid muß wegen der großen Wärmeentwicklung beim Zutropfen in einem Zeitraum von etwa einer Stunde langsam unter guter Rührung zugegeben werden, anschließend läßt man ungefähr 5 Stunden bei einer Temperatur von -5° bis -10°C weiterrühren. Das Stehenlassen über Nacht im Gefrierfach hat sich nicht bewährt. Die Ausbeute wird dann durch Zersetzung merklich geringer. Der Überschuß an Methansulfochlorid wird nach Beendigung der Reaktion durch Zugabe von ca. 20 ml Wasser zersetzt. Die zähflüssige Reaktionsmasse, mit dem ausgefallenen Pyridinhydrochlorid, wird auf Eis gegossen, wobei sich eine leicht gelbliche bis rötliche, klebrige Masse im Wasser absetzt. Nach einiger Zeit wird sie fest und kann abgesaugt und danach gewaschen werden. Der Ester löst sich sehr gut in Methylenchlorid. Die gesamte Lösung wird anschließend mit kalter 25 %iger Schwefelsäure, um das Pyridin restlos zu entfernen, Wasser, 5 %iger Natriumhydrogencarbonatlösung und wieder mit Wasser ausgewaschen. Nach dem Trocknen der Methylenchloridlösung mit Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel im Vakuum weitgehend abgezogen bis ein blasiger, honigartiger Rückstand nachbleibt. Dieser wird in einer Porzellanschale kräftig mit Äther verrührt, wodurch der Ester sich nach kurzer Zeit kristallin abscheidet. Nach dem Umkristallisieren aus Äthanol-Butanol (Verhältnis 1:1) erhält man das Mesylat in schwach rosa gefärbten Plättchen.

Schmp: 118°C

Ausbeute: 86 g (93,8 % d.Th.)

$\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_6\text{S}_2$ (450,43)

Ber.	C	58,6f	H	5,82	S	14,22
Gef.	C	58,57	H	5,71	S	13,59

cis-1,2-Diphenyl-4,5-bis-(cyano-methyl)-1-cyclohexen 6

45 g (0,1 Mol) des Methansulfo-Esters 5 werden mit 20 g (0,3 Mol) Kaliumcyanid, welches vorher gut getrocknet und in einer Kugelmühle staubfein gemahlen wird, in 500 ml frisch destilliertem Dimethylsulfoxid bei 70 °C über Nacht (etwa 15 Stunden) gerührt. Leichte Gelb- bis Braunfärbung tritt sofort ein, während sich das Kaliummesylat an der Kolbenwandung absetzt. Bei höherer Temperatur tritt sehr starke Braunfärbung auf. Je nachdem wieviel Lösungsmittel verwendet wird, ist die Reaktionsflüssigkeit mehr oder weniger gallertig. Man braucht relativ viel Dimethylsulfoxid, da das Kaliumcyanid hierin nicht sehr gut löslich ist. Nach dem Abkühlen wird das Ganze mit Methylenchlorid ausgeschüttelt, die Auszüge einige Male mit Wasser, mit halbkonzentrierter Salzsäure, um die unter Umständen entstandenen Isonitrile zu zerstören, Natriumhydrogencarbonat-Lösung und noch einmal mit Wasser gewaschen. Das Methylenchlorid kann dann am Rotationsverdampfer abgezogen werden, aber nicht ganz bis zur Trockne, da sonst das entstandene Dinitril zementartig im Kolben zurückbleibt. Der Rest des Lösungsmittels sowie einige übelriechende Begleitstoffe werden am besten durch Stehenlassen im Vakuumexsikkator über Calciumchlorid und Natriumhydroxid entfernt. Die Rohausbeute beträgt 30 g. Nach dem Umkristallisieren aus Butanol/Äthanol (Verhältnis 1:1) sind die Kristalle noch leicht braun gefärbt. Wesentlich besser wird der Reinigungseffekt beim Umkristallisieren mit Aktivkohle, dann erhält man farblose Kristalle.

Schmp: 118 °C

Ausbeute: 27 g (86,5 % d.Th.)

$C_{22}H_{20}N_2$	(312,40)	Ber.C 84,58	H 6,45	N 8,97
		Gef.C 84,54	H 6,29	N 8,54

cis-3,4-Diphenyl-8-amino-7-cyano-bicyclo[4.3.0]-3,7-nonadien 7

Herstellung des für die ZIEGLER-Kondensation benötigten Lithium-N-Methylanilid:

Für die Bereitung werden 1,8 g Lithium (0,25 Mol) im Dreihalskolben (mit Kühler, Rührer und Tropftrichter) zusammen mit 100 ml Äther vorgegeben. Es wird unter Stickstoff und absolutem Feuchtigkeitsausschluß gearbeitet. 12,5 g (0,08 Mol) Brombenzol in 50 ml Äther werden unter Stickstoffatmosphäre so langsam zugegeben, daß der Äther gerade siedet. Nach Beendigung der Reaktion werden 42,8 g (0,4 Mol) frisch destilliertes N-Methylanilin, gegebenenfalls unter Kühlung, in die Phenyllithium-Lösung getropft. Die restlichen Lithiumstücke stören hier und bei der weiteren Reaktion nicht, sie können aber auch abfiltriert werden, nur muß der Luftzutritt vermieden werden, da schnell Zersetzung eintritt. Die dunkelbraune Lösung wird nach dem Zutropfen eine halbe Stunde zum Sieden erhitzt.

Cyclisierung nach ZIEGLER

6,3 g (0,02 Mol) Dinitril 6 werden in einem kontinuierlichen Extraktor in die fertige Lithium-N-methylanilid-Lösung getropft und zwar in der Weise, daß der im Kühler kondensierte Äther durch die Hülse tropft, die Substanz langsam löst und sie unter Stickstoff-Schutz dem Kolben mit dem Kondensationsmittel zuführt. Nach Beendigung der Extraktion wird die nun grünlich-braune Lösung noch 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Anschließend wird der Kolben im Eishad gekühlt und das überschüssige Kondensationsmittel mit etwa 20 ml Wasser tropfenweise zersetzt. Die ganze Reaktionsmischung wird nun in reichlich Benzol aufgenommen und solange mit kalter 1n Salzsäure ausgeschüttelt, bis die wässrige Phase schwach sauer bleibt, zum Zeichen dafür, daß alles N-Methylanilin aus der organischen Phase entfernt ist. Darauf wird der organische Auszug sorgfältig gewaschen, und zwar mit Wasser, Natriumbicarbonatlösung und noch einmal mit Wasser, sowie mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Benzol wird im Vakuum abgezogen. Zurück bleibt ein schwarzbrauner Sirup, aus dem sich nach einiger Zeit das cyclische Enamin 7 abscheidet. Der braune flüssige Rückstand enthält Zersetzungsprodukte und auch noch N-Methylanilin. Nach dem Absaugen können die feinen Plättchen

durch Waschen mit Petroläther hellbraun erhalten werden. Die Umkristallisierung ist möglich aus Äthanol und höheren Alkoholen. Als gut hat sich eine Mischung aus Äthanol und Butanol im Verhältnis 1:5 erwiesen. Die Ausbeute hängt sehr von den Zutropfgeschwindigkeiten und der Siededauer ab. Es empfiehlt sich, nur im 1l-Kolben zu arbeiten, da bei größeren Ansätzen die Ausbeute geringer wird.

Schmp: 184 °C

Ausbeute: 4,6 g (74 % d.Th.)

$C_{22}H_{20}N_2$	(312,40)	Ber.	C	84,58	H	6,45	N	8,97
		Gef.	C	84,60	H	6,18	N	8,69

3,4-Diphenyl-7-cyano-8-oxo-bicyclo[4.3.0]-3-nonen 8

Die Verseifung des cyclischen Enamins 7 zum Cyanketon 8 gelingt durch Kochen der Substanz mit halbkonzentrierter Essigsäure in 20 Minuten. Aus der grünlichen Lösung fällt das Cyanketon in der Kälte als hellgrünes Pulver aus. Es wird aus Toluol umkristallisiert.

Schmp: 142 °C

Ausbeute: 90 % der Theorie

$C_{22}H_{19}NO$	(313,38)	Ber.	C	84,31	H	6,11	N	4,47
		Gef.	C	84,22	H	5,95	N	4,22

cis-3,4-Diphenyl-8-oxo-bicyclo[4.3.0]-3-nonen 9

6 g (0,02 Mol) des cyclischen Enamins 7 - unter den gleichen Bedingungen läßt sich das Cyanketon 8 zum Keton 9 umsetzen - werden in einer Mischung aus 150 ml Eisessig und 10 ml Wasser unter Rühren in der Siedehitze gelöst. Ein leichter durch den Gasraum des Reaktionskolbens geleiteter Stickstoffstrom vermindert den Anteil von Zersetzungsprodukten. In der Hitze und unter Stickstoffatmosphäre werden 50 ml 85 %ige Phosphorsäure zuge tropft und danach 24 Stunden am Sieden gehalten, wobei sich die Lösung leicht gelb färbt. Nach dem Abkühlen gießt man das Gemisch auf Eis, wobei ein weißer Niederschlag ausflockt, der sich beim Extrahieren in Äther löst. Der ausgeätherte Auszug wird mehrmals mit Wasser, mit 5 %iger Natriumhydrogencarbonat-Lösung und wieder mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen mit

Magnesiumsulfat wird der Äther im Vakuum abgezogen. Der schaumig glasige Rückstand wird beim Verrühren mit Petroläther fest (Rohschmelzpunkt 65-72 °C). Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äther/Ligroin (Siedebereich 80-110 °C) erhält man farblose Kristalle. Nach zu langem oder zu starkem Erhitzen beim Umkristallisieren erhält man braune Kristalle neben einem öligen braunen Rückstand. Im Massenspektrum zeigt sich ein starker Molpeak (288) und kein Molpeak des Ausgangsproduktes.

Dagegen erweist sich auch ein gut ausgebildeter Einkristall im Dünnschichtchromatogramm als nicht einheitlich. Mit der Laufmittelmischung Benzol/Aceton 20:1 ergeben sich folgende R_F -Werte: Kieselgelplatte 0,151; 0,192; 0,407

Aluminiumplatte 0,417 und 0,641

Hier werden Folgereaktionen auf den Platten vermutet.

Schmp: 102-103 °C

Ausbeute: 5,5 g (70 % d.Th.)

$C_{21}H_{20}O$ (288,37)

Ber. C 87,47 H 6,99

Gef. C 87,47 H 7,14

cis-1,2-Diphenyl-4,5-bis(carboxymethyl)-1-cyclohexen 14

15 g (0,05 Mol) des Dinitrils 7 oder des Cyanketons 8 werden in 300 ml 10 %iger Kalilauge (0,5 Mol) 20 Stunden erhitzt und gerührt. Das zuerst suspendierte Nitril geht dabei allmählich in Lösung. Die alkalische Lösung wird von nicht umgesetztem Ausgangsprodukt abfiltriert und mit 2n Salzsäure angesäuert, wobei die Dicarbonsäure weiß ausfällt, zuerst etwas schleimig. Zur Reinigung wird die abfiltrierte Säure wieder in Natriumcarbonatlösung aufgelöst und langsam unter Rühren tropfenweise mit 0,5n Salzsäure neu gefällt. Dabei erhält man bereits ein relativ reines Produkt. Auf eine Umkristallisation wurde verzichtet.

Schmp: 198-210 °C

Ausbeute: 18 g (93 % d.Th.)

$C_{22}H_{22}O_4$ (350,40)

Ber. C 75,41 H 6,33

Gef. C 73,45 H 6,23

cis-1,2-Diphenyl-4,5-bis-(methyloxy-carbonylmethyl)-1-cyclohexen

15

3,5 g (0,01 Mol) der Dicarbonsäure **14** werden in 300 ml absolutem Methanol gelöst und unter Eiskühlung tropfenweise mit einem großen Überschuß von Thionylchlorid (12 g, 0,1 Mol) versetzt. Die Lösung wird 15 Stunden unter Rückfluß gekocht. Methanol und überschüssiges Thionylchlorid werden im Vakuum abgezogen, wobei, um das letzte Thionylchlorid zu entfernen, der Rückstand noch einmal mit Alkohol versetzt und dann zur Trockne eingedampft werden muß. Der Ester wird im Vakuumexsikkator über Ätznatron und Calciumchlorid und schließlich in der Trockenpistole bei 70 °C von Lösungsmittelresten befreit. Aus wenig heißem Äthanol kristallisiert der Ester in glänzenden Plättchen aus.

Schmp: 95 °C

Ausbeute: 3,2 g (84 % d.Th.)

C₂₄H₂₆O₄ (378,45)

Ber. C 76,16 H 6,92

Gef. C 75,89 H 6,74

6.2.2. Farbbildende Carbinole

Die Darstellung der Carbinole **10a - 10h** erfolgt aus dem Keton **9** mit Hilfe einer metallorganischen Reaktion, wobei sowohl a) GRIGNARD- als auch b) lithiumorganische Verbindungen als metallorganische Komponente eingesetzt werden können. Die allgemeinen präparativen Hinweise beim Carbinol **10a** gelten auch für die anderen Carbinole der Reihe **10b - 10h**.

cis-3,4,8-Triphenyl-8-hydroxy-bicyclo[4.3.0]-3-nonen **10a**

a) Zur Bereitung der GRIGNARD-Lösung werden zu 0,48 g (0,02 Mol) Magnesium in 100 ml trockenem Äther langsam 3,2 g (0,02 Mol) trockenes Brombenzol, mit 30 ml Äther verdünnt, zugetropft. Nach Einsetzen der Reaktion wird das Zutropfen so reguliert, daß der Äther leicht siedet. Nach vollständiger Zugabe des Brombenzols wird noch eine knappe Stunde weitergerührt. Anschließend wird das nicht umgesetzte Magnesium durch Abgießen oder Abfiltrieren der GRIGNARD-Lösung entfernt. Zwischen Kolben und DIMROTH-Kühler wird ein kontinuierlicher Extraktor mit den zusetzenden 2,8 g (0,01 Mol) Keton **9** eingesetzt und der Äther wieder zum schwachen Sieden gebracht. Der im Kühler kondensierte

Äther löst das Keton und führt es nach und nach der Reaktionslösung zu. Im Anschluß an das Extrahieren wird das Ganze noch zwei Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit 5 %iger Ammoniumchlorid-Lösung hydrolysiert, um das Ausfallen von Magnesiumhydroxid von vornherein zu verhindern. Bei mineral-saurer Hydrolyse der Reaktionsmischung wird das Carbinol leicht zum Nonadien dehydratisiert, und letzteres läßt sich nicht rein auskristallisieren. Die Ätherauszüge der Hydrolysemischung werden dreimal mit Wasser gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Mehrmaliges Abdestillieren von je 50 ml Äther im Vakuum beseitigt die Reste des nichtumgesetzten Brombenzols.

b) Die benötigte Phenyllithium-Lösung wird aus 0,14 g (0,02 Mol) frisch geschnittenem Lithium in 150 ml trockenem Äther und 1,6 g (0,01 Mol) mit 50 ml Äther verdünntem Brombenzol bereitet. Sauerstoff wird durch einen leichten über die Lösung geleiteten Stickstoffstrom ausgeschlossen. Nach einstündigem Sieden wird die Hälfte der leicht braunen Reaktionslösung durch einen Glasfilter in einen mit Stickstoff gespülten Kolben überführt. Wie schon in der Variante a) beschrieben, wird das Keton 9 (0,55 g, 0,002 Mol) in die Lösung extrahiert. Nach drei Stunden Reaktionszeit in der Siedehitze kann die ganze Mischung mit Wasser hydrolysiert werden. Das Ausschütteln mit Äther, das Waschen der Auszüge und das Abziehen des Lösungsmittels erfolgt wie unter a) angegeben.

Das unter Absatz a) und b) erhaltene Rohprodukt läßt sich aus der Mischung Ligroin (80-110 °C)/ Toluol im Verhältnis 5:1 oder aus Äther/Ligroin umkristallisieren. Hierbei kann beim Lösen bei zu hoher Siedetemperatur oder zu langer Siededauer ein brauner Rückstand vom Schmelzpunkt 149-151 °C zurückbleiben, der auch die Farbreaktion mit LEWIS-Säuren ergibt. Diese Substanz ist auf der Dünnschichtchromatographie-Platte und nach dem Massenspektrum identisch mit dem Dien, das beim Schmelzen unter Wasserabspaltung entsteht.

Einmaliges Umkristallisieren des Carbinols führt zu einem Produkt mit einem Schmelzbereich von 135-140 °C. Nach dreimaligem Umkristallisieren beträgt der Schmelzpunkt 145 °C. Es ergeben sich folgende R_F -Werte für das Carbinol nach einmaliger bzw.

dreimaliger Umkristallisation sowie für das Dien:

Laufmittel		SiO ₂	Al ₂ O ₃
Benzol/Aceton 20:1	Carbinol (135-40°C)	0,407; 0,337	0,481; 0,385
	Carbinol (145°C)	0,407	0,481
Benzol/Chloroform 2:1	Carbinol (135-40°C)	0,420; 0,377	
	Carbinol (145°C)	0,420	
	Dien	0,806	

Offenbar wird aus dem Gemisch der syn/anti-isomeren Carbinole durch das mehrfache Umkristallisieren ein Isomeres rein erhalten (vgl. Abschnitt 3.4.)

Schmp: 145-146°C

Ausbeute: 2,7 g (40 % d.Th.)

C₂₇H₂₆O (366,50)

Ber. C 88,48 H 7,15

Gef. C 88,23 H 7,34

cis-3,4-Diphenyl-8-hydroxy-8-(p-methylphenyl)-bicyclo[4.3.0]
-3-nonen 10b

Zu 0,35 g (0,05 Mol) Lithium in 150 ml Äther werden in einem Guß 3,5 g (0,02 Mol) p-Bromtoluol, mit 50 ml Äther verdünnt, zugegeben. Es tritt sofort eine Trübung und ein heftiges Sieden ein. Nach halbstündigem Sieden wird zur Identifizierung der metallorganischen Verbindung eine Probe (5 ml) entnommen (siehe unten). 0,57 g (0,002 Mol) des Ketons **9** werden wie bei **10a** (Variante b)) beschrieben in die Lösung extrahiert. Nach dreistündigem Rühren in der Siedehitze wird das Carbinol isoliert. Das Umkristallisieren erfolgt aus Methanol/Ligroin (80-110°C).

Schmp: 149-155°C

Ausbeute: 0,30 g (41 % d.Th.)

C₂₈H₂₈O (380,53)

Ber. C 88,38 H 7,42

Gef. C 88,64 H 7,58

Die Probe mit der metallorganischen Lösung wird entnommen, um festzustellen, an welche Stelle das Lithium im aromatischen

Ring getreten ist. H.GILMAN⁵⁴ berichtet in ähnlichem Zusammenhang, daß aus p-substituiertem Brombenzol o-substituiertes Lithiumphenyl entsteht. Für die Synthese von **10b** wird aber p-Tolyl-lithium benötigt. Die Identifizierung der stellungsisomeren Moleküle gelingt über ihre Carbonsäuren. Dazu wird die metallorganische Reagenzlösung auf festes Kohlendioxid gegeben, das Ganze leicht umgeschüttelt und nach Erwärmen auf Raumtemperatur mit verdünnter Salzsäure zur Carbonsäure hydrolysiert, die dabei weiß ausfällt. Nach dem Umkristallisieren aus Wasser liegt der Schmelzpunkt der gefundenen Carbonsäure bei 175-77°C. Der in der Literatur angegebene Schmelzpunkt der p-Tolylcarbonsäure beträgt 176°C. IR-Vergleichsspektren des Reaktionsproduktes mit p-Tolylcarbonsäure ergaben zweifelsfrei das Vorliegen der p-Verbindung.

cis-3,4-Diphenyl-8-hydroxy-(p-hydroxyphenyl)-bicyclo[4.3.0]
-3-nonen **10c**

In diesem Fall kann das benötigte metallorganische Reagenz nicht direkt sondern nur durch Ummetallierung gewonne werden. Dazu läßt man 0,7 g (0,1 Mol) Lithium unter Inertgas in ätherischer Lösung mit 5,5 g (0,05 Mol) Äthylbromid bei einer Temperatur von -5 °C reagieren. Nach 40 Minuten wird die Lösung unter Stickstoff abfiltriert und zu 3,4 g (0,02 Mol) p-Bromphenyl, gelöst in absolutem Äther, unter Kühlung mit Methanol/Trockeneis (0-5 °C) zugetropft. Anschließend wird die Lösung 1 1/2 Stunden zum leichten Sieden erhitzt. In die metallorganische Lösung werden dann 0,57 g (0,002 Mol) Keton **9** extrahiert (vgl. **10a**). Nach dreistündigem Sieden im Wasserbad wird mit Wasser hydrolysiert (heftige Reaktion) und das Carbinol **10c** wie unter **10a** beschrieben isoliert. Die Umkristallisation erfolgt aus Äthanol/Ligroin (80-110°C). Die Substanz zeigt keine Eisen(III)chlorid-Reaktion.

Schmp: 200-203 °C

Ausbeute: 0,24 g (32 % d.Th.)

C₂₇H₂₆O₂ (382,50)

Ber. C 84,78 H 6,85

Gef. C 84,60 H 6,64

cis-3,4-Diphenyl-8-hydroxy-8-(p-methoxyphenyl)-bicyclo [4.2.0]
-3-nonen 10d

Die metallorganische Verbindung wird aus 0,7 g (0,1 Mol) Lithium und 5,6 g (0,3 Mol) p-Bromanisol (p-Brom-methoxybenzol) bereitet. Die in 100 ml Äther gelöste Bromverbindung wird auf einmal dem im absoluten Äther schwimmenden Lithium zugegeben. Nach Abklingen der Reaktion wird noch eine halbe Stunde zum Sieden erhitzt. Eine Überprüfung der Lithium-Stellung im aromatischen Kern wird analog der Vorschrift für 10b vorgenommen (siehe unten), da nach H.GILMAN⁵⁴ nur das o-Produkt erhalten werden sollte. In die vom Lithium abgegossene Lösung werden dann 0,87 g (0,003 Mol) Keton 9 wie unter 10a beschrieben extrahiert, und das Ganze 5 Stunden im Wasserbad gekocht. Nach dem Zersetzen der überschüssigen metallorganischen Verbindung wird wie üblich ausgeäthert und der Auszug im Vakuum eingedampft. Das zurückbleibende Öl riecht noch nach Anisol, welches durch mehrmaliges Absaugen mit 50 ml Äther im Vakuum entfernt wird. Nach einiger Zeit zeigen sich im Öl die ersten Kristalle, Petroläther beschleunigt die fast farblose Fällung (Schmp. 140-45°C). Umkristallisiert wird aus Äthanol/Ligroin (80-110 °C). Der R_F -Wert beträgt 0,349 (Kieselgelplatte, Benzol/Aceton 20:1).

Schmp: 153-54 °C

Ausbeute: 0,43 g (36 % d.Th.)

$C_{28}H_{28}O_2$ (396,53)

Ber. C 84,82 H 7,12

Gef. C 84,73 H 7,37

Die Carboxylierung und Hydrolyse der obigen metallorganischen Verbindung führt zur p-Methoxybenzoesäure (Schmp. 175-80 °C, Lit. p-Verbindung 184,4 °C). Ein IR-Spektren-Vergleich zeigte, daß hier reine p-Methoxybenzoesäure vorlag, die auch an ihrer blauen Fluoreszenz im UV-Licht erkannt wurde.

cis-3,4-Diphenyl-8-hydroxy-8-(p-N,N-dimethylaminophenyl)-
bicyclo [4.3.0] -3-nonen 10e

Die metallorganische Reaktionskomponente wird durch Zutropfen von 3 g (0,015 Mol) in 50 ml Äther gelöstem p-Bromdimethylanilin zu 0,35 g (0,05 Mol) Lithium im 100 ml Äther unter Stickstoffatmosphäre hergestellt. Nach dem Zutropfen wird eine halbe Stunde gekocht. Darauf wird die Hälfte der Lösung mit einer Pipette abgezogen und in einem neuen Kolben weiter unter Stickstoffschutz mit 0,43 g (0,0015 Mol) Keton 9 umgesetzt (siehe 10a). Nach zweistündigem Kochen und Stehenlassen über Nacht wird mit ca. 40 ml Wasser hydrolysiert, der Ätherauszug mit Wasser, 5 %iger Essigsäure, 5 %iger Natriumhydrogencarbonat-Lösung und noch einmal mit Wasser gewaschen. Nach dem Eindampfen im Vakuum versetzt man den Rückstand je dreimal mit 30 ml Wasser und destilliert im Vakuum ab, um Dimethylanilin zu entfernen. Aus Benzol/Ligroin fällt das Carbinol 10e beim ersten Umkristallisieren als grau-grünes Pulver aus. Nach der ersten Fällung muß die Mutterlauge etwas eingeengt werden. In reiner Form bildet das Carbinol farblose Nadeln. Im Massenspektrum ist kein Molpeak zu sehen, nur der Peak $M^+ - H_2O$ bei 391.

Schmp: 148-72 °C (Zers.)

Ausbeute: 0,185 g (30 % d.Th.)

$C_{29}H_{31}ON$	(409,57)	Ber.	C	85,04	H	7,62	N	3,42
		Gef.	C	84,97	H	7,56	N	3,49

cis-3,4-Diphenyl-8-hydroxy-8-(p-N,N-diphenylaminophenyl)-
bicyclo [4.3.0] -3-nonen 10f

Zu 0,35 g (0,05 Mol) Lithium in 100 ml absolutem Äther werden 1,6 g (0,005 Mol) in 50 ml Äther gelöstes p-Bromdiphenylanilin zugetropft. Möglicherweise setzt die Reaktion erst bei leichtem Erwärmen ein. Nach einstündigem Sieden wird das überschüssige Lithium abfiltriert und 0,43 g (0,0015 Mol) in Äther gelöstes Keton 9 zugetropft. Anschließend wird nochmals 3 Stunden zum Sieden erhitzt und das Carbinol analog der Vorschrift isoliert. Aus Äthanol/Ligroin umkristallisiert erhält man ein grünliches kristallines Produkt.

Schmp: 155-165 °C (Zers.)

Ausbeute: 0,18 g (23% d.Th.)

$C_{39}H_{35}NO$	(533,71)	Ber.	C	87,77	H	6,61	N	2,62
		Gef.	C	87,17	H	6,23	N	2,83

cis-3,4-Diphenyl-8-(p-biphenyl)-8-hydroxy-bicyclo[4.3.0]-3-nonen 10g

Zu 0,35 g (0,05 Mol) Lithium in 100 ml absolutem Äther werden 2,3 g (0,01 Mol) in 50 ml Äther gelöstes p-Bromdiphenyl auf einmal zugegeben. Die Lösung trübt sich sogleich und färbt sich im Laufe der Zeit (75 min.) braunviolett. Das übriggebliebene Lithium wird abfiltriert, und zur Lösung werden 0,57 g (0,002 Mol) Keton **9** extrahiert (siehe unter Carbinol **10a**). Die Reaktionslösung färbt sich während des zweistündigen Erhitzens graugrün. Anschließend wird mit Wasser hydrolysiert, die Ätherauszüge werden mehrmals mit Wasser gewaschen, der Äther wird im Vakuum abgezogen und der Rückstand einer dreimaligen Wasserdampfdestillation (mit 50 ml) unterzogen (Rotationsverdampfer), wobei das gebildete Diphenyl entfernt wird. Das Rohprodukt wird aus Ligroin umkristallisiert, der verbleibende Rückstand wird abfiltriert (möglicherweise Quaterphenyl). Das grobkristalline Carbinol ist leicht braun gefärbt.

Schmp: 140-45 °C

Ausbeute: 0,26 g (30 % d.Th.)

$C_{33}H_{30}O$	(442,60)	Ber.	C	89,55	H	6,83
		Gef.	C	89,78	H	6,76

cis-3,4-Diphenyl-8-(p-bromphenyl)-8-hydroxy-bicyclo[4.3.0]-3-nonen 10h

Die GRIGNARD-Lösung wird aus 1,0 g (0,04 Mol) Magnesium in 200 ml Äther durch Zugabe von 9,2 g (0,04 Mol) in 100 ml gelöstem p-Dibrombenzol hergestellt. Magnesium soll nicht im Überschuß vorliegen, außerdem muß in verdünnter Lösung gearbeitet werden, um die Bildung von WURTZ-FITTIG-Reaktionsprodukten möglichst zu verhindern. Die Zugabe eines Jodkristalls und das Erwärmen erleichtert den Reaktionsbeginn. Nach drei Stunden wird dem Reaktionsgemisch eine Probe für die Carboxylierungs-

reaktion entnommen (siehe unter 10b und 10d). Die aus der Probe gewonnene Menge p-Brombenzoesäure läßt auf einen 50 %igen Umsatz des p-Dibrombenzols zum p-Bromphenyl-magnesiumbromid schließen. Zu einem Viertel der Reaktionslösung (0,005 Mol GRIGNARD-Reagenz) werden 0,43 g (0,0015 Mol) Keton 9 zugetropft und drei Stunden zum Sieden erhitzt. Anschließend hydrolysiert man das Ganze mit 5 %iger Ammoniumchlorid-Lösung, wäscht den Ätherauszug zweimal mit 1n Natronlauge, um das p-Bromphenol zu entfernen, nochmal mit Wasser und destilliert den Äther im Vakuum ab. Als Rest bleibt ein öliger Rückstand von 0,9 g. Eine Umkristallisation gelang nicht. Die starke rotviolette Farbreaktion mit Bortrifluorid zeigt aber das Vorliegen des Carbinols 10h an (theoretische Ausbeute 0,66 g). Auf der Chromatogramplatte (Kieselgel GF₂₅₄) zeigen sich zwei Isomere, erkennbar an der gleichen Anfärbbarkeit auf der Platte mit Bortrifluorid, mit den R_F-Werten 0,468 und 0,511 (Laufmittel Benzol/Chloroform 2:1), aber keine Zersetzungsprodukte oder andere Substanzen.

C₂₇H₂₅BrO (445,40)

6.2.3. Synthese der Carbinole 10i, 10k und 12

cis-3,4-Diphenyl-8-hydroxy-bicyclo[4.3.0]-3-nonen 10i

Im Reaktionskolben werden 1 g (0,026 Mol) Lithiumaluminiumhydrid und 150 ml trockener Äther vorgegeben. Unter Rühren tropft man 0,2 g (0,0007 Mol) Keton 9, in Äther gelöst, zu. Nach vierstündigem Sieden wird das überschüssige Hydrid mit wenig Wasser in der Kälte zersetzt. Nach dem Ansäuern mit 2n Salzsäure, bis die wäßrige Phase klar wird, wird mit Äther extrahiert. Der Auszug wird mehrmals mit Wasser gewaschen, mit 5 %iger Natriumhydrogencarbonat-Lösung säurefrei gemacht und nach dem Trocknen im Vakuum eingedampft. Der verbleibende weiße glasige Rückstand wird beim Reiben mit Petroläther fest. Aus Äthanol/Ligroin kristallisiert das Carbinol in farblosen, verfilzten Nadeln aus.

Schmp: 140-41 °C

Ausbeute: 0,15 g (75 % d.Th.)

C₂₁H₂₂O (290,40)

Ber. C 86,86 H 7,64

Gef. C 86,52 H 7,79

cis-3,4-Diphenyl-8-hydroxy-8-methyl-bicyclo[4.3.0]-3-nonen 10k

0,24 g (0,01 Mol) Magnesium werden in 150 ml absolutem Äther tropfenweise mit 1,42 g (0,01 Mol) Methyljodid (mit 10 ml Äther verdünnt) versetzt. Nach halbstündigem Sieden werden 0,57 g (0,002 Mol) Keton **9** in die Lösung extrahiert. Nach vierstündigem Rühren in der Siedehitze wird das Ganze mit 5 %iger Ammoniumchlorid-Lösung hydrolysiert und ausgeäthert. Nach dem Waschen und Trocknen des Auszuges wird das Lösungsmittel abdestilliert. Die Kristallisation des zurückbleibenden gelblichen Öles (0,7 g) gelang nicht. Die theoretische Ausbeute beträgt 0,60 g.

$C_{22}H_{24}O$ (304,43)

cis-3,4,8-Triphenyl-bicyclo[4.3.0]-8-nonanol 12

Ein Hydrierkolben mit 0,36 g (0,001 Mol) des Carbinols **10a**, in 250 ml Essigsäureäthylester gelöst, und mit ca. 2 g Palladium/Aktivkohle wird über einen Druckschlauch an das Wasserstoffvorratsgefäß (mit leichtem Überdruck) einer Hydrierungsapparatur angeschlossen. Der Kolben selbst wird an einer Schüttelvorrichtung befestigt. Die genaue Menge des verbrauchten Wasserstoffs ließ sich nicht feststellen, theoretisch wären es 22,4 cm³. Nach 36stündigem Schütteln wird die Aktivkohle abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Das Rohprodukt enthält noch einen Anteil Carbinol **10a**. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Äthanol/Ligroin oder i-Propanol/Ligroin erhält man ein reines Produkt.

Schmp: 125-26 °C

Ausbeute: 0,24 g (66 % d.Th.)

$C_{27}H_{28}O$ (368,52)

Ber. C 88,00 H 7,66

Gef. C 86,86 H 7,72

6.3. Probenbereitung für die Messungen

Flektronenspektren: Für die Absorptionsmessungen wurden Carbinol-Maßlösungen von $1 \cdot 10^{-3}$ Mol/l in Chloroform (Uvasol) hergestellt. Zur Spektrenaufnahme im sichtbaren Bereich war eine Verdünnung von 1:10 auf eine Konzentration von $1 \cdot 10^{-4}$ Mol/l erforderlich. Die Messungen wurden in 1 cm Quarzküvetten durchgeführt.

Die eigentliche Meßlösung wurde durch Mischen der Carbinol-Maßlösung mit Chloroform in der Küvette bereitet. Für die Kationen-erzeugung wurde jeweil 1 ml Bortrifluorid-Ätherat (Merck) zugegeben. Das Endvolumen der Gesamtmischung betrug in allen Fällen 4 ml.

Nach R.BRESLOW⁶⁹ sollten die kationischen Lösungen bei einer Temperatur von weniger als -60°C erzeugt werden, um Zersetzungen und Nebenreaktionen bei der Zugabe von Bortrifluorid zur Chloroformlösung der Carbinole zu verhindern. Eine Spektrenaufnahme bei tiefen Temperaturen ist aber bei den Beckmann-Geräten DK 2 und DK 2A nicht möglich. Die Elektronenspektren sind alle bei Raumtemperatur aufgenommen worden. Es konnte aber festgestellt werden, daß bei der Zusammengabe von mit Trockeneis vorgekühlter Carbinol-Lösung und gekühlter Bortrifluorid-Lösung im Dewar-Gefäß auch bei Temperaturen von ca. -70°C eine Farbreaktion erfolgt.

Für die Errechnung der Extinktionen wurde die maximale Absorption, die zum Teil erst nach zwei Tagen erreicht war, zugrunde gelegt.

Bei dem p-Hydroxyphenyl- und den substituierten p-Aminophenyl-Kationen (11c, 11e, 11f) ist für die Spektrenaufnahme im sichtbaren Spektralbereich die Zugabe von einem Tropfen Wasser in die Meßküvette notwendig, um die Blockierung des Substituenten-Elektronenpaares mit der LEWIS-Säure zurückzudrängen. Im andren Falle kann das längstwellige Absorptionsmaximum nicht beobachtet werden. Der Effekt ist als deutlich sichtbare bathochrome Farbverschiebung sichtbar.

Die Farblösungen sind in den für die Elektronenspektrenaufnahme verwendeten Konzentrationen (10^{-5} bis 10^{-3} Mol/l) tagelang haltbar. In wesentlich konzentrierteren Lösungen tritt mit den LEWIS-Säuren Aluminiumtrichlorid und Antimonpentafluorid sowie in fluor-sulfonsaurer Lösung allmähliche Zersetzung ein.

7. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird der Einfluß untersucht, den die drei Phenylringe an den C-Atomen 3, 4 und 8 und die Doppelbindung zwischen den Atomen 3 und 4 auf die Stabilität der aus den Bicyclo [4.3.0] nonenolen mit LEWIS-Säuren erhaltenen Carbokationen ausüben.

Es werden die Synthesen einiger 3,4-Diphenyl-bicyclo [4.3.0] -3-nonen-8-ole beschrieben, die über eine Reihe bisher nicht literaturbekannter Zwischenverbindungen verlaufen. Daneben ist die Darstellung eines 3,4,8-Triphenyl-bicyclo [4.3.0] -8-nonanols angegeben.

Folgende Verbindungen, deren Konstitution durch die spektroskopischen Daten und den Verlauf des Syntheseweges gesichert ist, wurden hergestellt:

- 1) cis-1,2-Diphenyl-4,5-bis-(hydroxymethyl)-1-cyclohexen
- 2) cis-1,2-Diphenyl-4,5-bis-(mesyl-oxymethyl)-1-cyclohexen
- 3) cis-1,2-Diphenyl-4,5-bis-(cyano-methyl)-1-cyclohexen
- 4) cis-3,4-Diphenyl-8-amino-7-cyano-bicyclo [4.3.0] -3,7-nonadien
- 5) cis-3,4-Diphenyl-7-cyano-8-oxo-bicyclo [4.3.0] -3-nonen
- 6) cis-3,4-Diphenyl-8-oxo-bicyclo [4.3.0] -3-nonen
- 7.1) cis-3,4,8-Triphenyl-8-hydroxy-bicyclo [4.3.0] -3-nonen
- 7.2) cis-3,4-Diphenyl-8-hydroxy-8-(p-methylphenyl)-bicyclo [4.3.0] -3-nonen
- 7.3) cis-3,4-Diphenyl-8-hydroxy-8-(p-hydroxyphenyl)-bicyclo [4.3.0] -3-nonen
- 7.4) cis-3,4-Diphenyl-8-hydroxy-8-(p-methyloxyphenyl)-bicyclo [4.3.0] -3-nonen
- 7.5) cis-3,4-Diphenyl-8-hydroxy-8-(p-N,N-dimethylaminophenyl)-bicyclo [4.3.0] -3-nonen
- 7.6) cis-3,4-Diphenyl-8-hydroxy-8-(p-N,N-diphenylaminophenyl)-bicyclo [4.3.0] -3-nonen
- 7.7) cis-3,4-Diphenyl-8-(p-biphenyl)-8-hydroxy-bicyclo [4.3.0] -3-nonen
- 7.8) cis-3,4-Diphenyl-8-(p-bromphenyl)-8-hydroxy-bicyclo [4.3.0] -3-nonen
- 7.9) cis-3,4-Diphenyl-8-hydroxy-bicyclo [4.3.0] -3-nonen
- 7.10) cis-3,4-Diphenyl-8-hydroxy-8-methyl-bicyclo [4.3.0] -3-nonen
- 8) cis-3,4,8-Triphenyl-bicyclo [4.3.0] -8-nonanol

Außerdem sind die beiden Substanzen erwähnt, die für die Synthese der Carbinole keine Bedeutung mehr als Zwischenstufen haben:

9) cis-1,2-Diphenyl-4,5-bis-(carboxymethyl)-1-cyclohexen

10) cis-1,2-Diphenyl-4,5-bis-(methyloxycarbonylmethyl)-1-cyclohexen

Nach den hier erhaltenen Erkenntnissen und den Vergleichen mit dem nur einfach substituierten Bicyclo[4.3.0]nonenyl-System von G.LEAL und R.PETTIT und dem Triphenyl-cyclopropenylum-Kation muß für das Triphenyl-bicyclo[4.3.0]nonenyl-System eine „nicht-klassische“ Struktur nach G.A.OLAH angenommen werden. Folgende Kriterien lassen sich dafür anführen:

- 1) Deutliche bathochrome Effekte beim triphenylierten Kation im sichtbaren Bereich des Elektronenspektrums gegenüber dem mit einem Phenylring stabilisierten Carbokation von G.LEAL und R.PETTIT.
- 2) Erkennbare Einflüsse der Substituenten am C-8-Atom des Bicyclus auf die längstwellige Absorptionsbande im Elektronenanregungsspektrum. Die HAMMETT-Beziehung ist annähernd erfüllt. Der Vergleich der ρ -Reaktionskonstanten mit dem ρ -Wert für das aromatische Triphenyl-cyclopropenylum-System ergibt eine gute Übereinstimmung. Die molaren Extinktionswerte ϵ entsprechen etwa denen der Triphenyl-methan-Farbstoffreihe.
- 3) Verschwinden der Stilben-Bande im UV-Spektrum bei der Kationenbildung und deutliche Verstärkung der Phenyl-Absorption durch Wechselwirkung der Orbitale der C-Atome, die einen Phenylring tragen.
- 4) Ausbleiben der Absorption im sichtbaren Bereich des Elektronenspektrums beim 3,4,8-Triphenyl-bicyclo[4.3.0]-8-nonyl-Kation, da durch das Fehlen des π -Elektronenpaares zwischen dem C-3- und dem C-4-Atom eine Wechselwirkung mit dem positiven Zentrum am C-8-Atom nicht eintreten kann.

Alle spektroskopischen Erkenntnisse dieser Arbeit und der Vergleich mit bekannten Kationen-Systemen lassen den Schluß zu, daß die Atomorbitale der Kohlenstoffatome 3,4 und 8 im 3,4,8-Triphenyl-bicyclo[4.3.0]nonenyl-Kation miteinander in Wechselwirkung treten und eine Zweielektronen-Dreizentrenbindung ausbilden (ρ - π -Überlappung).

Literaturverzeichnis

1. A.v.BAEYER, V.VILLINGER, Ber.dtsch.chem.Ges. 35, 1189-1200
2. W.DILTHEY, R.DINKLAGE, Ber.dtsch.chem.Ges. 62, 1836 (1929)
3. G.A.OLAH, J.Amer.chem.Soc. 94, 808 (1972)
4. G.A.OLAH, Angew.Chem. 85, 183-225 (1973)
5. G.A.OLAH, Angew.Chem. 85, 204 (1973)
6. G.A.OLAH, Angew.Chem. 85, 206 (1973)
7. P.D.BARTLETT, Nonclassical Ions, W.A.Benjamin, Inc. New York, N.Y. 1965
8. H.C.BROWN, Chem.Engng.News, 45, Nr.7 86 (1967)
9. P.v.R.SCHLEYER, J.Amer.chem.Soc. 86, 1856 (1964)
10. H.C.BROWN, F.J.CHLOUPEK, J.Amer.chem.Soc. 86, 1246 (1964)
11. R.E.LEONE, P.v.R.SCHLEYER, Angew.Chem. 82, 889-942 (1970)
12. H.MEERWIN, K.van EMSTER, Ber.dtsch.chem.Ges. 55, 2500 (1922)
13. J.L.GLEAVE, E.D.HUGHES, C.K.INGOLD, J.chem.Soc. 236 (1935)
14. K.A.COOPER, E.D.HUGHES, C.K.INGOLD, B.J.MacNULTY, J.chem.Soc. 2038 (1948)
15. G.A.OLAH, P.v.RSCHLEYER, Carbonium Ions, Wiley-Interscience, New York Band 1 (1968)
16. S.WINSTEIN, M.SIMINETTA, J.Amer.chem.Soc. 76 18 (1954)
17. P.D.BARTLETT, Liebigs Ann.Chem. 653, 45 (1962)
18. S.WINSTEIN, H.M.WALBORSKY, K.C.SCHREIBER, J.Amer.chem.Soc. 72, 5795 (1950)
19. S.WINSTEIN et al. J.Amer.chem.Soc. 77, 4183 (1955)
20. P.WALDEN, Ber.dtsch.chem.Ges. 35, 2018 (1902)
21. M.GOMBERG, Ber.dtsch.chem.Ges. 33, 3150 (1900)
22. W.HARRER, Dissertation, Freie Universität Berlin 1967
23. W.BROSER, W.HARRER, Z.Naturforsch. 24b (5) 542 (1969)
24. H.FLEISCHHAUER, Dissertation, Freie Universität Berlin 1969
25. W.BROSER, H.FLEISCHHAUER, Z.Naturforsch. 25b (12) 1389 (1970)
26b (2) 99 (1971)
26. M.BROCKT, Dissertation, Freie Universität Berlin 1969
27. W.BROSER, M.BROCKT, Tetrahedron Letters 32, 3117 (1967)
28. W.BROSER, M.BROCKT, Tetrahedron Letters 51, 3531 (1968)
29. D.RAHN, Dissertation, Freie Universität Berlin 1965
30. W.BROSER, D.RAHN, Chem.Ber. 100, 3472-84 (1967)
31. H.DAHLEY, Dissertation, Freie Universität Berlin 1972
32. G.LEAL, R.PETTIT, J.Amer.chem.Soc. 81, 3160 (1959)
33. E.RAPP, Diplomarbeit, Freie Universität Berlin 1966
34. H.O.HOUSE, G.H.RASMUSSEN, J.org.Chem. 28, 31 (1963)

35. A.v.BAEYER, Liebigs Ann.Chem. 269, 202 (1892)
36. E.ALLEN, ELIOT, BELL, Canad.J.Research 17B, 75 (1939)
37. K.ALDER, M.SCHUMACHER, Liebigs Ann.Chem. 564, 107
38. K.ALDER, J.HAYN, Liebigs Ann.Chem. 570, 212
39. Org. Reactions, 2.Aufl., 4, 44, 10-11 (1949)
40. J.G.MARTIN, R.K.HILL, Chem.Reviews 61, 537 (1961)
41. K.ALDER, G.STEIN, Angew.Chem. 50, 510 (1937)
42. K.ALDER, G.STEIN, et al. Liebigs Ann.Chem. 514 1 (1934)
43. W.WASSERMANN, J.chem.Soc. 1935, 1511
44. K.ALDER, E.WINDEMUTH, Ber.dtsch.chem.Ges. 71, 1939 (1938)
45. Meth.der org.Chemie (Houben-Weyl), 4.Aufl. 4,2, 758 (1955)
46. Meth.der org.Chemie (Houben-Weyl), 4.Aufl. 9, 763 (1955),
Georg Thieme Verlag Stuttgart
47. H.KINDLER, Liebigs Ann.Chem. 431, 187 (1923)
48. A.E.S.FAIRFULL, J.L.LOWE, J.chem.Soc. 1952, 742
49. A.CAHOURS, C.r. 27, 239 (1948)
50. A.BERNTHSEN, Liebigs Ann.Chem. 184, 290 (1877)
51. A.PINNER, Die Iminoäther und ihre Derivate, Verlag R.Oppen-
heim Berlin 1892
52. Methoden d.org.Chemie, 4.Aufl. 8.3, 536, Georg Thieme Verlag
Stuttgart 1952
53. N.ZELINSKY, Ber.dtsch.chem.Ges. 30, 1541 (1897)
54. H.GILMAN, W.LANGHAM, A.L.JACOBY, J.Amer.chem.Soc. 61, 106
(1939)
- H.GILMAN, J.L.TOWLE, S.H.SPATZ, J.Amer.chem.Soc. 68, 2017
(1946)
55. P.SIEGLE, Dissertation, Freie Universität Berlin (1965)
56. A.SNAKULA, A.WASSERMANN, Z.Physik.Chem. 155, 353 (1931)
57. V.GOLD, F.L.TYE, J.chem.Soc. 2172 (1952)
58. D.J.D.ROBERTS, R.H.MASER, J.Amer.chem.Soc. 73, 2509, 3543,
(1951)
59. P.N.RYLANDER, S.MEYERSON, J.Amer.chem.Soc. 78, 5799 (1956)
60. W.F.SLIWINSKI, T.M.SU, P.v.R.SCHLEYER, J.Amer.chem.Soc. 94,
139 (1972)
61. D.H.McDANIEL, H.C.BROWN, J.Org.Chem. 23, 425 (1958)
62. Organikum, 11.Aufl. Deutscher Verlag der Wiss. Berlin 1972
63. N.C.DENO, J.J.JARUZIELSKI, A.SCHRIESHEIM, J.Amer.chem.Soc. 77,
64. N.C.DFNO, W.L.EWANS, J.Amer.chem.Soc. 79, 5804 (1957) 3044
65. l.c.²⁵ S. 101
66. E.HEILBRONNER, H.BOCK, Das HMO-Modell und seine Anwendung,
155, Verlag Chemie 1968

67. W. THÖRNER, Th.ZINCKE, Ber.dtsch.chem.Ges.13, 643 (1880)
68. Organic Reaktionen, 2.Aufl. 4, 44 (1944)
69. R.BRESLOW, H.W.CHANG, W.A.YAGER, J,Amer.chem.Soc.85,2033,
(1963)
70. J.MARCH, Advanced Organic Chemistry, 1.Aufl. 634 (1968)
Mc Graw-Hill Book Company, New York

Lebenslauf

Am 24. März 1938 wurde ich als Sohn des kaufmännischen Angestellten Theodor Rapp und seiner Ehefrau Margaretha geb. Krüger in Hamburg geboren.

Ich besuchte die Grundschule in Hamburg-Eppendorf und das Bismarck-Gymnasium in Hamburg-Eimsbüttel, wo ich im März 1957 die Reifeprüfung ablegte.

Im November 1957 begann ich das Chemiestudium in Erlangen und bestand dort im Februar 1962 die Diplom-Vorprüfung. Ab Wintersemester 1962/63 setzte ich das Studium an der Freien Universität Berlin fort bis zur Diplom-Hauptprüfung im Juni 1965. Später begann ich die Diplomarbeit unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. W. Broser, die ab 1967 als Dissertationsarbeit fortgesetzt wurde.

Seit August 1965 war ich als studentische Hilfskraft, als Wissenschaftlicher Hilfsassistent und als Wissenschaftlicher Assistent im Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin beschäftigt.

